

Strukturanalyse an
Silber-Einkristalloberflächen
durch Beugung langsamer Elektronen

Michael Alff

München 1976

Digitized by the Internet Archive
in 2026

Strukturanalyse an
Silber-Einkristalloberflächen
durch Beugung langsamer Elektronen

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München



vorgelegt von
Michael Alff
aus Ingolstadt/Donau

München 1976



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juli 1976

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. EINLEITUNG	1
2. DIE LEED-APPARATUR	5
2.1 Konstruktionsprinzip	5
2.2 Der Pumpstand	5
2.3 Der Rezipient	7
2.4 Aufbau des Beugungssystems	9
2.4.1 Der Kristallhalter	9
2.4.2 Die Elektronenkanone	10
2.4.3 Filternetze und Leuchtschirm	12
2.5 Versorgungs- und Meßeinrichtungen der Apparatur	13
2.5.1 Automatischer Meßbetrieb	14
2.5.2 Die Helmholtz-Spulen	15
3. EXPERIMENTELLE TECHNIKEN	16
3.1 Kristallpräparation	16
3.1.1 Orientieren und Schneiden der Flächen	16
3.1.2 Elektropolitur	17
3.1.3 Präparation im Vakuum	19
3.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie	20
3.2.1 Energien der Auger-Übergänge	21
3.2.2 Ergebnisse der Auger-Spektroskopie	24
3.3 Restgasanalyse	29
3.4 Vorbereitende Messungen am Beugungssystem	33
3.5 Der Kohärenzbereich des LEED-Experiments	33
3.6 Das Meßverfahren für Reflexintensitäten	35

	Seite
4. STRUKTURANALYSE AN OBERFLÄCHEN	38
4.1 Theoretische Ergebnisse zur Oberflächenstruktur von Metallen	38
4.2 Strukturbestimmung mit LEED	41
4.2.1 Quasikinematische Ansätze zur Strukturbestimmung	44
5. LEED-UNTERSUCHUNGEN AN SILBER	50
5.1 Kriterien für die Wahl von Silber	50
5.2 Die bisherigen Ergebnisse an Silberoberflächen	51
5.3 Untersuchungen an Ag (100)	56
5.3.1 Intensitätsmessungen an Ag (100)	57
5.4 Untersuchungen an Ag (110)	61
5.4.1 Sauerstoff-Überstrukturen an Ag (110)	65
5.4.2 Intensitätsmessungen an Ag (110)	67
5.5 Intensitätsmessungen am OO-Strahl von Ag (110)	72
6. AUSWERTUNG UND DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE	81
6.1 Die Intensitätsdiagramme der Ag (100)-Fläche	81
6.2 Die Frage des quantitativen Vergleichs zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen	81
6.3 Die Intensitätsdiagramme der Ag (110)-Fläche	83
6.4 Kinematische Berechnung der OO-Strahl-Intensität	85
6.5 Die Parameter in der kinematischen Intensitätsformel	87
6.5.1 Der Atomformfaktor	87
6.5.2 Der Temperaturfaktor	88
6.5.3 Das innere Potential	91
6.6 Auswertung der OO-Strahl-Messungen	94
6.6.1 Aufbereitung der Meßdaten	94
6.6.2 Berechnung der gemittelten Intensität des OO-Strahls	96
6.7 Diskussion	101
6.7.1 Der Einfluß der Näherungen des Modells	101
6.7.2 Zur Plausibilität der gefundenen Kontraktion	104

	Seite
7. ZUSAMMENFASSUNG	106
ANHANG A Experimente zur Bestimmung der Eigenschaften des Beugungssystems	109
ANHANG B Die Entfaltung von Reflexprofilen	117
LITERATURVERZEICHNIS	123

1. EINLEITUNG

Seitdem Davisson und Germer 1927 durch ihr Beugungsexperiment an Nickel-Einkristallen die Welleneigenschaft des Elektrons nachgewiesen hatten, bestand die Erwartung, daß sich damit neue Möglichkeiten für die Strukturanalyse ergeben könnten. Denn Elektronen zeichnen sich, insbesondere bei niedrigen Energien ($E \leq 500$ eV, $\lambda \approx 1 \text{ \AA}$), durch eine vergleichsweise starke elastische und inelastische Wechselwirkung im Festkörper aus, ihre mittlere Eindringtiefe beträgt nur etwa $10 \text{ \AA}$. Bei Beugungsexperimenten mit diesen langsamen Elektronen (allgemein als LEED-low energy electron diffraction - bezeichnet) sind daher nur im Rückstrahlungsbereich Reflexe zu beobachten, ihre Beugungswinkel und Intensitäten enthalten Information über die Struktur weniger Atomlagen an der Oberfläche des Kristalls, die bei der Röntgen- und der Neutronenbeugung keinen meßbaren Beitrag zur Reflexintensität liefern.

Zur Beschreibung des Beugungsvorgangs für Elektronen genügt auch nicht mehr, wie dort, eine kinematische Theorie der Einfachstreuung, vielmehr muß bei der Berechnung von Reflexintensitäten, wegen der hohen Wahrscheinlichkeit für Mehrfachstreuung, eine möglichst vollständige 'Buchhaltung' des Wechselspiels der Intensitäten zwischen einer Vielzahl von Strahlen im Kristallinneren geführt werden. Obwohl H. Bethe schon 1928 eine derartige dynamische Theorie formuliert hat, waren realistische Ansätze einer numerischen Auswertung erst mit elektronischen Rechenanlagen möglich.

Daneben trugen auch experimentelle Schwierigkeiten, vor allem bei der Erzeugung des zur Reinhaltung der Kristalloberflächen notwendigen Ultrahochvakuums ($p \approx 10^{-10}$ Torr) dazu bei, daß sich das Arbeitsgebiet erst in den vergangenen fünfzehn Jahren weiter ausbreitet hat.

Als Beispiel für Untersuchungen, die den gegenwärtigen Entwick-

lungsstand von LEED kennzeichnen, seien etwa die Arbeiten von Demuth und Rhodin [1,2] zitiert. Hier wurden an reinen Ni(100)-(110)- und (111)-Flächen und an verschiedenen geordneten Adsorptionsschichten von Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoff die Intensitäten jeweils mehrerer Reflexe über einen größeren Energiebereich sorgfältig vermessen. Die mit großem Aufwand berechneten Vergleichswerte zeigen für fast alle Strahlen sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment, wenn für die reine Oberfläche die unveränderte Struktur des Kristallinneren angenommen wird. Im Fall der Überstrukturen kann durch Vergleich mit Modellrechnungen eine Entscheidung zwischen den verschiedenen symmetrisch plausiblen Lagen der Adatome über den Ni-Flächen getroffen werden. Aber bereits bei der Auswertung des Abstands dieser Adatome zur Unterlage gelangen verschiedene Autoren zu unvereinbaren Ergebnissen [2,3].

Daran wird deutlich, daß die Entwicklung von LEED einen gewissen, vorläufigen Abschluß gefunden hat:

Bei den Experimenten haben sich für die Präparation der Oberflächen und die Meßtechnik einige, recht aufwendige Standardmethoden herausgebildet, nach denen inzwischen, vor allem an Metallkristallen, eine Fülle von meist qualitativen Beobachtungen vorgenommen wurden. Seit etwa 1970 gibt es auch eine wachsende Anzahl quantitativer Meßergebnisse von Reflexintensitäten.

Für die dynamische Theorie der Elektronenbeugung wurden verschiedene Näherungsverfahren entwickelt, deren Ergebnisse nicht mehr als die besten Messungen untereinander abweichen. Die oft sehr gute Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment beweist, daß sie den Beugungsvorgang in seinen wesentlichen Zügen richtig beschreibt.

Trotzdem sind die Möglichkeiten von LEED als Werkzeug der Strukturanalyse bisher noch sehr beschränkt. Die strukturellen Aussagen beziehen sich ausschließlich auf sehr einfache, meist einatomige

Gitter und sind überwiegend qualitativer Art. Die geringe Genauigkeit der aus der indirekten Strukturanalyse bei LEED gewonnenen geometrischen Parameter hat mehrere Ursachen: Einerseits stehen zur Auswertung oft nur recht beschränkte Mengen von Meßdaten zur Verfügung, denn LEED-Intensitäten werden zumeist noch von Hand in sehr zeitraubenden Verfahren gemessen, bei Mehrfachmessungen treten Abweichungen von 10-20% auf. Andererseits hängen die berechneten Intensitätswerte außer von den geometrischen auch wesentlich von den sog. 'dynamischen' Parametern, wie Streuquerschnitt, Absorption und Kristallpotential ab, deren Werte durch z.T. grobe Näherungen ersetzt werden müssen. Aus dieser Unsicherheit in den dynamischen Werten folgt eine Unschärfe von $\geq 0.1 \text{ \AA}$ für die Strukturparameter, mit der die meist geringen oberflächen-spezifischen Struktureffekte kaum mehr aufgelöst werden können.

Auf der Suche nach Wegen, zumindest einen Teil der Schwierigkeiten zu umgehen, die sich aus der Berücksichtigung der Vielfachstreuung ergeben, und angeregt durch bestimmte Merkmale der Reflexintensitäten, haben inzwischen verschiedene Autoren Verfahren vorgeschlagen, den Anteil der einfachgestreuten Elektronen zu isolieren und daraus die strukturellen Parameter, nun nach einer wesentlich einfacheren 'quasikinematischen' Theorie, und möglicherweise mit größerer Genauigkeit, zu bestimmen. Mehrere derartige Methoden wurden bereits für die Auswertung von Meßdaten verschiedener Kristallflächen eingesetzt. Dabei ergaben sich zwar einige Gesichtspunkte für ihre Möglichkeiten und die Grenzen ihrer Gültigkeit, doch gelang es bisher noch nicht, auf diese Weise tatsächlich neue Strukturparameter zu bestimmen.

So ist die Strukturanalyse zwar nach wie vor das Hauptziel der Entwicklung von LEED, doch gibt es noch kaum Anwendungsbeispiele in dieser Richtung.

Die vorliegende Arbeit beschreibt einen der ersten Versuche, durch eine sorgfältige quasikinematische Auswertung vergleichsweise

großer Mengen von LEED-Intensitäten; hier von Ag(100)- und Ag(110)-Flächen, die Strukturempfindlichkeit des Verfahren soweit zu steigern, daß damit oberflächenspezifische Strukturänderungen aufgelöst werden können.

2. DIE LEED-APPARATUR

2.1 Konstruktionsprinzip

Die in dieser Arbeit beschriebenen LEED-Experimente wurden an einer Apparatur durchgeführt, die in allen wesentlichen Teilen an diesem Institut konstruiert und gebaut worden ist.

Die Konstruktion zielte darauf ab, eine möglichst vollständige Variabilität aller Parameter des LEED-Experiments bei guter Präzision zu erreichen. Das System sollte also, ähnlich einem Röntgen-Diffraktometer und im Gegensatz zu fast allen anderen damals und heute bekannten LEED-Geräten grundsätzlich die Einstellung jeder Geometrie von Primärstrahl- und Detektorrichtung erlauben.

Zu diesem Zweck wurde der zuerst von Ehrenberg [4] verwendete und u.a. von Lander [5] und Tharp & Scheibner [6] verbesserte Aufbau für LEED-Experimente durch die Möglichkeit erweitert, die Richtung des Primärstrahls und die Stellung des Kristalls und des Detektors zu variieren.

Bei der Konstruktion der elektronenoptischen Komponenten wurden Techniken einer Reihe von Autoren [7,8,9] verwertet, für die Gesamtkonzeption der Apparatur und insbesondere für die aufwendige Mechanik des Beugungssystems dienten die Erkenntnisse an einer früher von D. Wolf [10] im gleichen Institut gebauten Apparatur als wertvolle Vorlage.

Beim Aufbau der Apparatur wurde die Möglichkeit berücksichtigt, zu einem späteren Zeitpunkt Experimente prozeßrechnergesteuert durchzuführen.

2.2 Der Pumpstand

Das für Beugungsversuche erforderliche Ultrahochvakuum wird durch einen in drei Stufen arbeitenden Pumpstand erreicht, dessen Auf-

bau in Abb. 1 dargestellt ist.

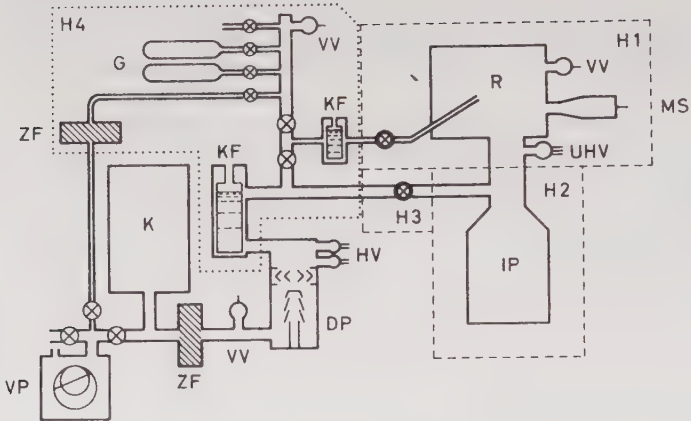


Abb. 1: Aufbau des UHV-Pumpstands, schematisch.

VP Vorpumpe, DP Öldiffusionspumpe, ZF zeolith-gefüllte Sorptionsfallen, KF Kühlfallen, K Ausgleichskessel, VV, HV, UHV Vakuum-Meßzellen. MS Massenspektrometer-Röhre. R Rezipient, G Gasflaschen. IP Ionengetterpumpe, H1, H2, H3 Heizkästen bis 350°C, H4 Heizbereich bis 150°C.

- ⊗ vitor- gedichtete Ventile
- ⊗ metall-

Eine Drehschieberpumpe erzeugt ein Vorvakuum von $p \leq 10^{-3}$ Torr. Der Druckverlauf im Vorvakuumteil wird durch einen Windkessel von 100 l Inhalt gepuffert. In die beiden zur Vorpumpe führenden Leitungen sind mit Zeolith gefüllte Sorptionsfallen eingesetzt, die Öl- und Wasserdämpfe zurückhalten und zur Entgasung beheizt werden können.

Als zweite Pumpstufe wirkt eine stickstoffgekühlte Öldiffusionspumpe, die ein Hochvakuum von $\leq 10^{-7}$ Torr, im ausgeheizten Rezipienten bis $5 \cdot 10^{-9}$ Torr erzeugt. Der gesamte über der Diffusionspumpe liegende Hochvakuumteil einschließlich des Gaseinlaßteils kann zur Entgasung auf etwa 150°C aufgeheizt werden.

Der Ultrahochvakuumteil umfaßt den eigentlichen Rezipienten und eine Ionengetterpumpe mit einer Saugleistung von 120 l/s. Beide sind mit dem Hochvakuumteil durch ein golddrahtgedichtetes UHV-Ventil und mit dem Gaseinlaßsystem durch ein Metallmembran-Dosierventil verbunden.

Dieser Teil muß nach jedem Belüften des Rezipienten zur Beseitigung von adsorbierten Gas- und Dampfschichten von den Innenwänden unter Hochvakuum ausgeheizt werden. Dazu dienen mehrere Heizkästen, teils fest in die Apparatur eingebaut, teils abnehmbar, deren Temperatur durch Thermostaten geregelt wird. Die Ausheizdauer beträgt etwa 20 Stunden bei Temperaturen von 300°C für den Rezipienten, 350°C für die Pumpe und 200°C für das UHV-Ventil.

Nach dem Abkühlen wird der UHV-Teil durch Schließen der beiden Metallventile von der übrigen Anlage getrennt und erreicht mit Hilfe der Ionengetterpumpe nach weiteren 24 Stunden einen Enddruck von $\approx 1 \cdot 10^{-10}$ Torr. Nach einer Anfangszeit, während der geheizte Teile im UHV, wie die Elektronenkanone und die Kristallheizung noch merklich Gas desorbieren, liegt auch der Arbeitsdruck während der LEED-Experimente bei etwa $2 \cdot 10^{-10}$ Torr.

2.3 Der Rezipient

Die gesamte Beugungseinrichtung ist in einem zylindrischen Rezipienten von 40 cm Durchmesser und 30 cm Höhe untergebracht. Für größere Einbauten kann eine Deckseite ganz abgenommen werden, im übrigen ist das Innere des Rezipienten durch 16 Flanschöffnungen mit Innendurchmessern von 37-150 mm in der Zylinderfläche und in Boden und Decke zugänglich. Alle Flansche sind kupfergedichtet

(CF System Varian). Der Rezipient ist aus unmagnetischem Edelstahl, Werkstoff Nr. 4301, gefertigt. Alle Komponenten der Beugungseinrichtung sind so konstruiert, daß der mechanische Aufbau und alle zugehörigen elektrischen Durchführungen jeweils auf einem Flansch untergebracht sind, sodaß beim Ausbau eines Teils nur der entsprechende Flansch geöffnet werden muß.

Die Achsen aller größeren Flanschöffnungen schneiden sich mit einer Genauigkeit von ± 1 mm in der Mitte des Rezipienten. Dort hin ist auch das Beugungszentrum gelegt. Abb. 2 zeigt schematisch die Anordnung des Beugungssystems als Schnitt durch die horizontal im Rezipienten liegende Ebene, die durch die Bewegung der Kanone definiert ist.

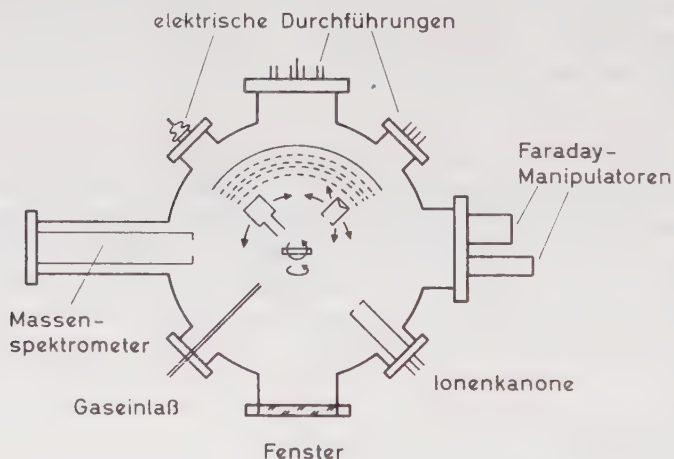


Abb. 2: Anordnung der wesentlichen Komponenten des LEED-Experiments im Rezipienten

2.4 Das Beugungssystem

2.4.1 Der Kristallhalter

Im Zentrum der Beugungsanordnung befindet sich der Kristall. Er ist auf einem Manipulator montiert, der alle im Experiment erforderlichen Bewegungen nach Umfang und Genauigkeit ausreichend durchzuführen erlaubt (Abb. 3). Im einzelnen sind folgende Bewegungen möglich:

- Drehung um zwei zueinander senkrechte Achsen, deren Schnittpunkt in der Kristalloberfläche liegt. Für die vertikale Hauptachse ist eine Drehung um volle 360° , für die horizontale Achse eine Schwenkung um $\pm 60^\circ$ von einer Mittelstellung aus möglich. Einstellgenauigkeit jeweils etwa 1° .
- Vertikale und horizontale Verschiebungen um ± 10 mm.
- Verkipfung um 5° nach beliebigen Richtungen.

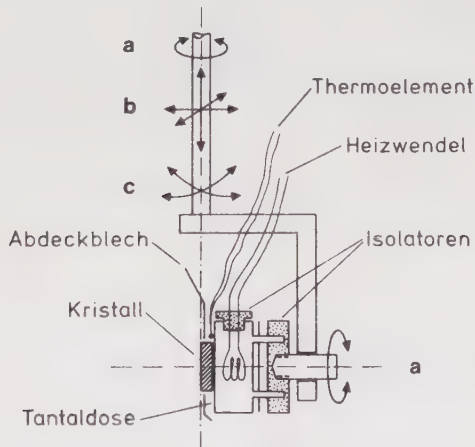


Abb. 3: Der Kristallhalter (schematisch)

Als Träger für den Kristall dient ein Quader aus Tantalblech, der in seinem Inneren eine Wolframwendel als Heizelement bzw. als Kathode bei Heizung durch Elektronenbeschuß enthält.

Mit Hilfe eines Pt-PtRh-Thermoelements, das unmittelbar neben dem Kristall am Gehäuse befestigt ist, kann die Kristalltemperatur mit einer Genauigkeit von 10% bestimmt werden. Es lassen sich Kristalltemperaturen von etwa 1000°C erreichen.

2.4.2 Die Elektronenkanone

Bei der Konstruktion einer LEED-Elektronenkanone ist ein Kompromiß zwischen einer Reihe von prinzipiell gegensätzlichen Anforderungen zu finden [11]. Die Intensität des erzeugten Elektronenstrahls soll bei ausreichender Monochromasie und geringer Divergenz möglichst hoch sein. Die wesentliche Beschränkung besteht bei diesem Aufbau darin, daß die Kanone, die sich vor dem Netzsystem bewegt, besonders kurz und, wegen der Abschattung auf dem Leuchtschirm, auch im Durchmesser klein gebaut werden muß. Dadurch ergeben sich Schwierigkeiten für die Spannungsfestigkeit (bei der Auger-Spektroskopie wird eine Strahlenenergie von 2-3 keV benötigt) und bei der Ableitung der Heizleistung aus der Kathode.

Im Hinblick auf die geforderten Eigenschaften wurde eine Konstruktion gewählt, wie sie in Abb. 4 skizziert ist.

Die Kanone ist in zwei elektronenoptischen Stufen aufgebaut [7]. In einem ersten Abschnitt, bestehend aus Kathode (1), Wehnelt-elektrode (2), und einer Saugelektrode (3) in geringem Abstand, wird durch eine feste, hohe Feldstärke ein möglichst hoher Elektronenstrom aus der Kathode abgesaugt und durch ein negatives Steuerpotential am Wehnelt auf die Öffnung der Saugelektrode fokussiert. Der zweite Abschnitt hat die Aufgabe, diesen Fokus auf dem Leuchtschirm abzubilden und die variable Endenergie des

Elektronenstrahls einzustellen. Fokussierung und Endenergie sollen dabei möglichst voneinander unabhängig sein. Dies gelingt näherungsweise mit der aus den Elektroden (4) und (5) gebildeten Linse.

Sämtliche Elektroden der Kanone und die Abschirmung (6) sind aus Edelstahl gearbeitet und elektropoliert, zur Isolation wird Al_2O_3 -Keramik verwendet, der kompliziert geformte Kathodenträger besteht aus Pyrophyllit, der nach der Bearbeitung gebrannt wird. Die Kathode ist aus Wolframdraht von 0.15 mm Stärke in 'Haarnadel'-Form gebogen. Die Abmessungen der Kanone sind 80 mm Länge und 20 mm Durchmesser.

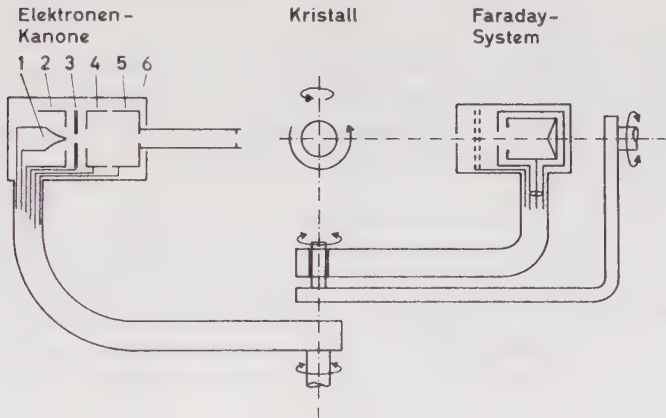


Abb. 4: Aufbau und Anordnung der schwenkbaren Elektronenkanone und des auf einer Kugelfläche beweglichen Faraday-Systems.

Die Kanone ist über einen Arm, in dessen Innerem abgeschirmt die elektrischen Zuführungen liegen, mit der Achse eines Manipulators

verbunden, der eine volle Drehung der Kanone um den Beugungsmittelpunkt erlaubt. Dadurch ist es möglich, etwa den Primärstrahl zur Kontrolle unmittelbar auf den Leuchtschirm zu richten. Die relative Einstellgenauigkeit des Kanonenmanipulators beträgt 10', die absolute Genauigkeit etwa 1°.

2.4.3 Filternetze und Leuchtschirm

Soll das aus den Filternetzen und dem Leuchtschirm gebildete Gegenfeldsystem neben dem LEED-Experiment auch als Energie-Analysator für die Auger-Spektroskopie verwendet werden, dann spielt das Auflösungsvermögen

$$\frac{E}{\Delta E}$$

der Anordnung eine wichtige Rolle. Nach Taylor [12] erhält man die besten Ergebnisse mit einer Anordnung von vier Netzen, wobei die beiden mittleren auf gleichem Potential liegen und so eine breite, unverzerrte Potentialschwelle definieren.

Nach dieser Vorschrift wurden für die vier Netze Radien von 103, 112, 117, 120 mm gewählt, der Leuchtschirmradius beträgt 125 mm. Das Material der Netze ist ein Edelstahlgewebe mit einer Maschenweite von 0.5 mm und einer Transparenz von 80%. Das Netzsystem hat einen Öffnungswinkel von 120°. Zur Vermeidung von Feldverzerrungen durch die Leuchtschirmhochspannung (5 kV) ist es ringsum abgeschirmt.

Ein Versuch, die Netze zur Erhöhung ihrer mechanischen Stabilität und zur Vermeidung von oberflächlichen Aufladungen galvanisch zu vergolden [5], mißlang. Da die gewölbten Netze nur bei sehr großer Sorgfalt in guter Präzision gelingen, wurden keine weiteren Versuche in dieser Richtung unternommen. Die Netze verformen sich unter dem Einfluß der Schwerkraft allein auch beim Ausheizen nicht,

doch besteht bei Spannungen von über 2 kV zwischen den Netzen 3 und 4 die Gefahr, daß sie durch die elektrostatische Anziehung verformt und sogar in Kontakt gebracht werden.

2.5 Versorgungs- und Meßeinrichtungen der Apparatur

Das Blockschaltbild in Abb. 5 gibt einen Überblick über die im Zusammenhang mit den LEED-Experimenten wesentlichen Funktionen der Apparatur. Einige der Komponenten werden anschließend noch etwas näher beschrieben.

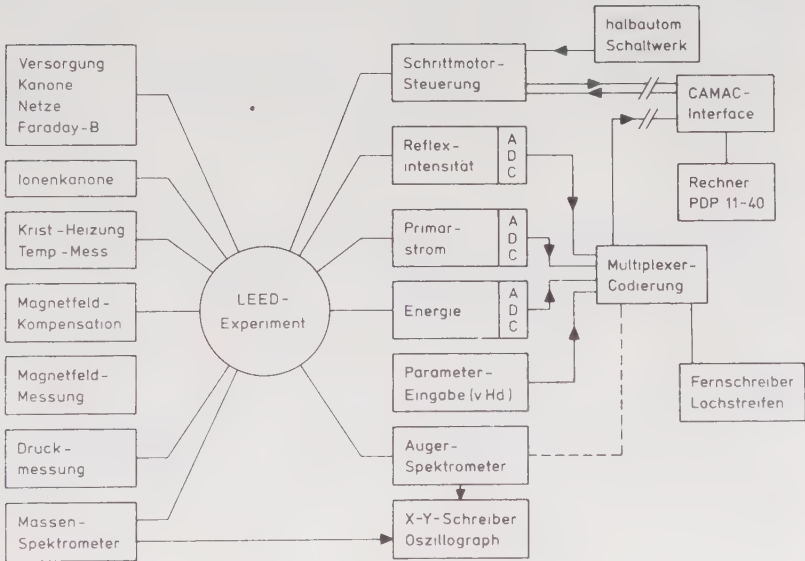


Abb. 5: Die wesentlichen Komponenten der LEED-Apparatur

2.5.1 Einrichtungen für den automatischen Meßbetrieb

Auf dem Weg zu dem geplanten, durch Prozeßsteuerung weitgehend automatischen Betrieb der LEED-Messungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein zumindest streckenweise automatischer Meßbetrieb eingerichtet. Bei diesem Teil des Aufbaus wurde das Prinzip befolgt, daß die Apparatur auch weiterhin unabhängig von einer Rechnersteuerung arbeitsfähig bleiben sollte.

Die zentralen Funktionen des LEED-Experiments sind das Abtasten des Reflexbildes mit dem Detektor und das Erfassen der zugehörigen Meßparameter, wie Energie, Einfallswinkel, Primär- und Reflexintensität und u.U. weiterer. Die Automatisierung der Apparatur umfaßt zunächst nur die Weitergabe der Meßparameter an den Rechner, während alle Einstellungen für die Messung noch vom Experimentator vorgenommen werden müssen. Doch ist eine Steuerung auch dieser Funktionen (Positionieren der Kanone und des Faraday-Bechers, Einstellen des Energie-Werts) durch den Rechner mit den vorhandenen Einrichtungen bereits möglich und z.T. auch schon erprobt.

Von den Meßparametern werden die Werte für die Energie, den Primärstrom und den Reflexstrom jeweils mit 13-14 Bit Auflösung digitalisiert und entweder parallel oder über einen Multiplexer seriell an ein 50 m entferntes CAMAC-Interface und einen Prozeßrechner PDP 11/40 weitergegeben. In der Betriebsform ohne direkten Rechneranschluß ('off line') werden die Meßwerte über einen Codewandler auf einen Fernschreiber mit Lochstreifenstanzer ausgegeben. Weitere Parameter wie die Kristalltemperatur oder die Reflexindices können über Codierschalter eingelesen werden. Die Übergabe von Auger-Spektren zur Weiterverarbeitung durch den Rechner ist vorgesehen.

Für den automatischen Betrieb ist zunächst einer der beiden Faraday-Manipulatoren über ein mechanisches Zwischenglied (Unter-

setzung, Kupplung und eine Dämpfung) an einen Schrittmotor angeschlossen. Ein Schritt des Motors entspricht einer Bewegung des Faraday-Bechers um 0.01° . Der Schrittmotor wird von einer elektronischen Logik gesteuert, wobei die verschiedenen Befehle für Richtung, Betrag und Geschwindigkeit der Bewegung von Hand oder von einem halbautomatischen Schaltwerk eingegeben werden können.

2.5.2 Die Helmholtz-Spulen

Zur Kompensation des homogenen Anteils des magnetischen Feldes im Beugungsbereich wurde um den Rezipienten ein System von drei quadratischen Helmholtz-Spulenpaaren in den drei Raumrichtungen aufgebaut. Nach Berechnungen von Fanselau [13] erzeugen solche Spulen bei einer Kantenlänge a und einem Spulenabstand von $0.545 a$ im Bereich ihres Schwerpunkts ein Magnetfeld, dessen Inhomogenität

$$\frac{\Delta H}{H}$$

in einem Volumen von $(0.1 a)^3$ kleiner als 10^{-5} , und innerhalb $(0.25 a)^3$ - das entspricht hier etwa der Größe des Beugungsbereichs - kleiner als 10^{-3} ist. Das Magnetfeld konnte, allerdings nur außerhalb des Rezipienten, mit einer Förster-Sonde nachgemessen werden.

Bei einer Kantenlänge der Spulen von 80 - 90 cm und, je nach Raumrichtung, 25 - 60 Windungen werden zur Kompensation des Erdfelds Ströme von 0.5 - 1 Ampere benötigt.

3. EXPERIMENTELLE VERFAHREN

LEED zeichnet sich gegenüber anderen Techniken der Strukturanalyse durch die Vielzahl der im Experiment wirksamen Parameter und durch den Aufwand aus, der notwendig ist, um unter diesen Umständen hinreichend gut definierte Ausgangsbedingungen für Messungen zu erhalten. Neben dem eigentlichen Meßverfahren kommt in diesem Zusammenhang der Kristallpräparation besondere Bedeutung zu.

3.1 Kristallpräparation

Die Präparation einer Kristalloberfläche, die im LEED-Experiment interpretierbare Interferenzen ergeben soll, muß folgende Eigenschaften der Oberfläche gewährleisten:

- 1) Das Kristallgitter bleibt bis an die Oberfläche ungestört. Die Versetzungsdichte an der Oberfläche ist gering.
- 2) Die Oberfläche stimmt, innerhalb der Kohärenzlänge des Experiments, mit der angestrebten Netzebene überein; d.h. die Normalen der Oberfläche und der Netzebenen weichen um nicht mehr als etwa 0.5° voneinander ab (das entspricht einer Stufe auf etwa 100 Atomabstände in der Fläche).
- 3) Die Oberfläche ist frei von angelagerten Fremdatomen.

Eine derartige Präparation geschieht in mehreren Stufen, z.T. schon unter UHV-Bedingungen, erst kurz vor dem Beugungsexperiment. Sie erfordert einen gewissen Aufwand und große Sorgfalt, für die meisten Metalle sind aber inzwischen geeignete Verfahren zumindest grundsätzlich bekannt.

3.1.1 Orientieren und Schneiden der Flächen

Alle hier untersuchten Silberproben wurden aus zylindrischen Ag-Einkristallen von $1/4''$ bzw. $3/8''$ Durchmesser und einer garantier-

ten Reinheit von 99.999% gewonnen.

Dazu wurden von den durch Laue-Aufnahmen auf etwa 0.5° genau orientierten Kristallen zunächst mit einer Funkenerosionssäge Scheiben von etwa 3 mm Stärke abgetrennt. Die Schnittflächen dieser Scheiben zeigen auf Grund von Ungenauigkeiten in der Drahtführung der Funkensäge noch Riefen von ≈ 0.1 mm Tiefe. Durch eine anschließende Funkenerosion mit einer rotierenden Planscheibe als Gegenelektrode gewinnt man Oberflächen, die makroskopisch sehr gut plan sind und unter dem Mikroskop eine Rauigkeit von wenigen μm Tiefe erkennen lassen.

Laue-Aufnahmen an diesen Flächen zeigen deutliche, etwas verbreiterte Einkristallreflexe, aber im allgemeinen keine Pulverringe. Die Gitterstörungen durch Funkenerosion beschränken sich danach auf eine Schicht von $\leq 50 \mu\text{m}$, im Gegensatz zu 0.5 mm bei den besten mechanischen Sägeverfahren. Entsprechend erhält man schon nach kurzem Ansätzen in verdünnter Salpetersäure perfekte Laue-Aufnahmen mit sehr scharfen Reflexen. Die Orientierung der Schnittfläche bezüglich des Kristallgitters kann nun auf einem optischen Reflexgoniometer sehr genau überprüft werden, wenn man auf die Flächen, die in diesem Zustand matt sind, ein Deckgläschen auflegt.

3.1.2. Elektropolitur

Diese orientierten und von Gitterstörungen weitgehend freien Kristallflächen müssen nun noch möglichst atomar eben poliert werden. Einen Schritt in diese Richtung leistet bei Metallen das Verfahren der Elektropolitur [14].

Wird in einem elektrolytischen Trog eine raue Metallprobe als Anode geschaltet, dann ist die Stromdichte und damit die Abtragungsgeschwindigkeit über den Spitzen der Fläche größer als über den Gruben. Durch die Elektrolyse sollte also eine Nivel-

lierung der Oberfläche eintreten. Das Gelingen einer guten Politur hängt allerdings wesentlich von der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Stromstärke ab.

Für die Ag-Proben wurde mit Erfolg ein Rezept von Tegart [15] für polykristallines Silber verwendet (Zusammensetzung 32.4 KAgCN, 19.5 KCN, 41.5 K_2CO_3 , 1000 H_2O , jeweils in Gramm). Andere Autoren haben z.T. völlig andere Elektrolyten verwendet [16,17].

Der Elektrolyt wird während der Politur leicht gerührt. Er muß möglichst frei von Staubteilchen sein, die sich auf der Kristallfläche ablagern und zu Störungen der Politur führen können. In Übereinstimmung mit den Angaben von Tegart wurde als günstigster Wert für die Stromdichte 100 mA/cm^2 gefunden. Dieser wirksame Bereich ist durch Instabilitäten in Form von Stromspitzen gekennzeichnet, die mit einem vorübergehenden braunen Anflug der anodischen Silberflächen verbunden sind.

Nach einer Polierdauer von ca. einer Stunde, bei der etwa 0.3 mm abgetragen werden, gelingt es auf diese Weise, Ag-Oberflächen zu erzeugen, die bis auf einen sehr schwachen Schleier, der nie zu vermeiden war und dessen Ursache nicht geklärt werden konnte (vgl. auch [18]) völlig spiegelnd waren und unter dem Lichtmikroskop eine Versetzungsdichte von $\leq 10^4 / \text{cm}^2$ zeigten.

Ohne weitere Maßnahmen konnte allerdings eine leichte, mit bloßem Auge wahrnehmbare Restwelligkeit, die von den ursprünglichen Ätzgruben herrührte, nicht verhindert werden. Sie hatte aber bei den verschiedenen untersuchten Proben offenbar keinen merklichen Einfluß auf die LEED-Ergebnisse. Trotzdem wurden die zuletzt untersuchten Ag(110)-Flächen nach der Orientierung zunächst mit Diamantpasten der Körnung 3-0.25 μm mechanisch vorpoliert. Durch diese Prozedur wird das Kristallgitter soweit zerstört, daß Laue-Aufnahmen nur Pulverringe ergeben. Bei der an-

schließenden Elektropolitur muß entsprechend mehr Material abgetragen werden. Als Endergebnis erhält man aber Flächen, die bis auf eine leichte Rundung der Kanten optisch sehr gut plan sind.

Alle Präparationen wurden so eingerichtet, daß der Rezipient unmittelbar nach dem Einbau des frisch polierten Kristalls abgepumpt werden konnte.

3.1.3 Präparation im Vakuum

Silberoberflächen, die nach dem bisher geschilderten Verfahren präpariert wurden, ergeben zunächst nur sehr diffuse LEED-Reflexbilder, meistens sogar nur eine strukturlose Untergrundhelligkeit. Diese inkohärente Streuung geht von den obersten Lagen des Kristalls aus, die vor allem durch die in der Oberfläche angereicherten Verunreinigungen und durch ungeordnet absorbierte Fremdatome noch immer stark vom idealen Gitterbau abweichen. Um eine weitgehend geordnete, reine Oberfläche zu erreichen, ist also eine weitere Präparation notwendig.

Dazu wird, wie bei LEED-Experimenten allgemein üblich, eine Anzahl von Atomlagen durch Beschuß mit Edelgasionen von der Oberfläche abgetragen ('Sputtern') und die damit verbundene Aufrauung der Fläche [19] durch 'Tempern', d.h. Platzwechsel der Gitterbausteine bei erhöhter Temperatur, geglättet.

Die Abtragungsrate beträgt beim Beschuß von Silber mit 300 - 500 eV - Argonionen etwa 3 Atome/Ion [20], d.h. bei einer Ionenstromdichte von $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ werden im Mittel 10 Lagen/min abgetragen. Im Experiment wurde typisch 10 min lang gesputtert und dabei also eine Schicht von 100 Lagen oder $\approx 0.02 \mu\text{m}$ abgetragen.

Beim anschließenden Heizen des Kristalls nimmt die Beweglichkeit der Atome im Kristall zu. Das führt einerseits zur Glättung von Oberflächenrauigkeiten, andererseits, wie an vielen Materialien beobachtet wurde, durch Diffusion aus dem Inneren zu einer Anreicherung von Verunreinigungen an der Oberfläche.

Die untersuchten Silberproben ergaben nach dem Tempern meist Schwefel als einzige im Auger-Spektrum nachweisbare, aber sehr massiv auftretende Verunreinigungen. Lastet man die gesamte, nach Herstellerangaben zulässige Verunreinigung von ≤ 10 ppm dem Schwefel an und nimmt weiter an, daß sich beim Tempern jeweils eine Monolage von S an der Oberfläche anreichert, dann ist bei einer Probendicke von 1 mm nach etwa 50 Zyklen von Sputtern und Tempern dem Kristall der gesamte Schwefel entzogen.

In der Praxis wurde meist nach 15 - 20 Zyklen von je 10 min Ionenbombardement und 30 min Heizen auf 400 - 500°C erreicht, daß der Schwefelgehalt in der Nähe der Oberfläche offenbar schon stark reduziert war. Durch Tempern bei niedrigen Temperaturen (250 - 300°C über mehrere Stunden) ist es danach möglich, eine gut geordnete Oberfläche zu erzeugen, ohne daß sich Schwefel noch einmal merklich anreichert.

Der Grad der Ordnung im Oberflächengitter wurde über die gemessene HWB der LEED-Reflexe beurteilt, die während des Temperns deutlich abnimmt [10, 21] und einen Minimalwert erreicht. Im Lauf der Messungen ergaben sich Erfahrungswerte der Präparationsdaten und der HWB, die eine sichere Beurteilung erlaubten.

3.2 Auger-Elektronen-Spektroskopie

Zum qualitativen Nachweis von Verunreinigungen auf den untersuchten Kristalloberflächen während der Präparation im Rezipienten und im Lauf der LEED-Experimente wurde das Verfahren

der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) eingesetzt. Für den Zweck der Elementanalyse an Oberflächen bieten sich grundsätzlich mehrere Effekte an, deren Oberflächenempfindlichkeit jeweils auf der geringen Reichweite von niederenergetischen Elektronen in Festkörpern beruht. Seitdem aber Weber und Peria [22] und Harris [23] eine experimentelle Anordnung zur Anregung und zum Nachweis von Auger-Übergängen vorgeschlagen haben, die im wesentlichen mit den Komponenten eines üblichen LEED- Systems arbeitet, hat sich AES im Zusammenhang mit LEED allgemein durchgesetzt.

3.2.1 Energien der Auger-Übergänge

Die Interpretation von experimentell gefundenen Auger-Spektren ist nicht ganz so übersichtlich, wie etwa im Fall eines Röntgen-Spektrums, da die 'Auger-Linien' i.a. durch drei Energieniveaus eines Atoms bestimmt sind.

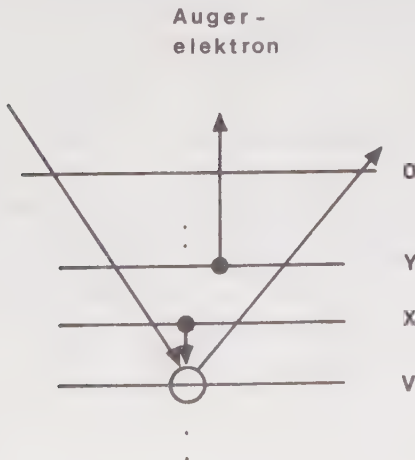


Abb. 6

Auger-Übergang
(schematisch)

Für die Energie des austretenden Auger-Elektrons gilt danach

$$(3.1) \quad E_{vxy} = E_v(Z) - E'_x(Z) - E'_y(Z)$$

dabei sind Z die Ordnungszahl des Elements

v, x, y die Quantenzahlen der beteiligten Niveaus

E' die Bindungsenergien des ionisierten Atoms

Setzt man nach Jenkins, Chung [24] in Gl. (3.1)

$$(3.2) \quad E'_x(Z) = E_x(Z) + \Delta Z (E'_x(Z+1) - E'_x(Z)) - E'_y(Z) = \dots;$$

so erhält man damit i.a. eine gute Näherung für die Berechnung von Übergangsenergien $E_{vxy}(Z)$ aus den bekannten Energieniveaus eines Elements und seines nächstschwereren Nachbarn. Für ΔZ findet man durch Anpassung an experimentelle Spektren einen Wert von ≈ 0.5 . Eine systematische Auswertung solcher Auger-Energien haben Bearden und Burr [25] gegeben.

In der Praxis gelingt die Zuordnung der Peaks eines gemessenen Auger-Spektrums zu einem oder mehreren Elementen am leichtesten durch Vergleich mit einer Sammlung von Standard-Spektren, wie sie z.B. Palmberg [26] veröffentlicht hat.

3.2.2 Auger-Messung mit Gegenfeldanalysator

Wird zwischen den Kristall, aus dem die Sekundärelektronen mit Energien von $0 \leq E \leq E_p$ austreten, und einen Kollektor ein Gegenpotential vom Betrag E_g gelegt, dann gilt für den Kollektorstrom I_C

$$(3.3) \quad I_C(E_g) = I_p \int_{E_g}^{E_p} N(E) dE$$

d.h. etwa vorhandene Auger-Elektronen treten hier beim Durchlaufen der Gegenspannung nur als kleine Veränderungen eines starken kontinuierlichen Untergrundes in Erscheinung. Nach dem Vorschlag von Harris wird deshalb der Gegenspannung eine kleine, sinusförmige Wechselspannung überlagert:

$$(3.4) \quad E(t) = E_g + \Delta E \sin \omega t$$

Eingesetzt in Gl. (3.3), ergibt sich damit die Entwicklung

$$(3.5) \quad I_c(E(t)) = I_c(E_g) - I_p N(E_g) \Delta E \sin \omega t \\ - I_p \frac{(\Delta E)^2}{2} \frac{dN(E)}{dE} \bigg|_{E=E_g} \sin^2 \omega t \dots$$

Bei hinreichend kleiner Modulationsamplitude ΔE gilt danach für die Wechselstromanteile in $I_c(E)$

$$(3.6) \quad I_c(E_g, \omega) = I_p E N(E_g) \sin \omega t$$

$$(3.7) \quad I_c(E_g, 2\omega) = I_p \frac{E^2}{4} \frac{dN(E)}{dE} \bigg|_{E=E_g} \cos 2 \omega t$$

Diese beiden Anteile des Kollektorstroms können mit einem phasenempfindlichen, sog. 'Lock-in'-Verstärker nachgewiesen werden. Dieser liefert an seinem Ausgang ein Gleichspannungssignal

$$(3.8) \quad U(E) = \frac{1}{T} \int_0^T I_c(E(t)) \sin(\omega_{ref} t + \varphi) dt$$

dabei ist T die wählbare Zeitkonstante des Verstärkers

ω_{ref} die Referenzfrequenz

φ die Phasenverschiebung zwischen Signal und Referenz

Für $\omega_{\text{ref}} = \omega$, $\varphi = \frac{\pi}{2}$, $T \gg \frac{1}{\omega}$ erhält man daher als Ausgangsspannung

$$(3.9) \quad U(E_g, 2\omega) \sim \Delta E \cdot N(E_g)$$

und für $\omega_{\text{ref}} = 2\omega$ entsprechend

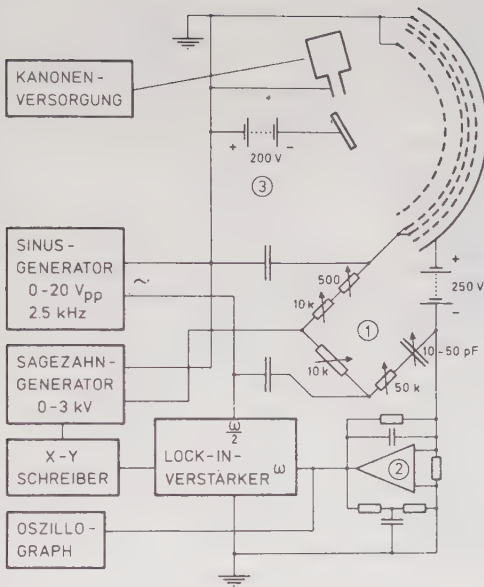
$$(3.10) \quad U(E_g, 2\omega) \sim (\Delta E)^2 \cdot \left. \frac{dN(E)}{dE} \right|_{E=E_g}$$

Durch diese Technik der elektronischen Differentiation wird ein starker, aber mit der Energie langsam veränderlicher Untergrund unterdrückt, während schwache, aber in der Energie scharfe Strukturen wie Auger-Peaks hervorgehoben werden. Das Auger-Signal wächst dabei nach (3.10) und im Rahmen der Gültigkeit der Entwicklung (3.5) mit $(\Delta E)^2$.

3.2.3 Ergebnisse der Auger-Spektroskopie

Dieses Meßprinzip wurde in Anlehnung an die Techniken verschiedener Autoren (vgl. [28]) durch einen Aufbau, wie er in Abb. 7 dargestellt ist, realisiert. Die Schaltung ist so angelegt, daß ein Übergang vom LEED- zum AES-Betrieb nur wenige Sekunden erfordert.

Eine Wechselstrombrücke vor dem Lock-in-Verstärker dient dazu, den Verschiebungsstrom in der aus den Filternetzen und dem Leuchtschirm gebildeten Kapazität zu kompensieren. Mit Hilfe dieser Einrichtung gelang es, gute Auger-Spektren auch dann noch zu messen, als durch einen Kurzschluß zwischen den Netzen 3 und 4 die wirksame Kapazität sich auf 100 pF erhöhte und der Verschiebungsstrom 10^{-7} A erreichte, gegenüber etwa 10^{-11} A in einem Augerpeak.



- ① Wechselstrombrücke zur Kompensation von Verschiebungsströmen
- ② frequenzempfindlicher Vorverstärker
- ③ negative Vorspannung am Kristall, vermindert Aufladungserscheinungen an den Filternetzen |27|.

Abb. 7 Schaltung für die Auger-Spektroskopie

In der Abb. 8 sind einige typische, mit dieser Anordnung gemessene Auger-Spektren von Ag-Oberflächen wiedergegeben.

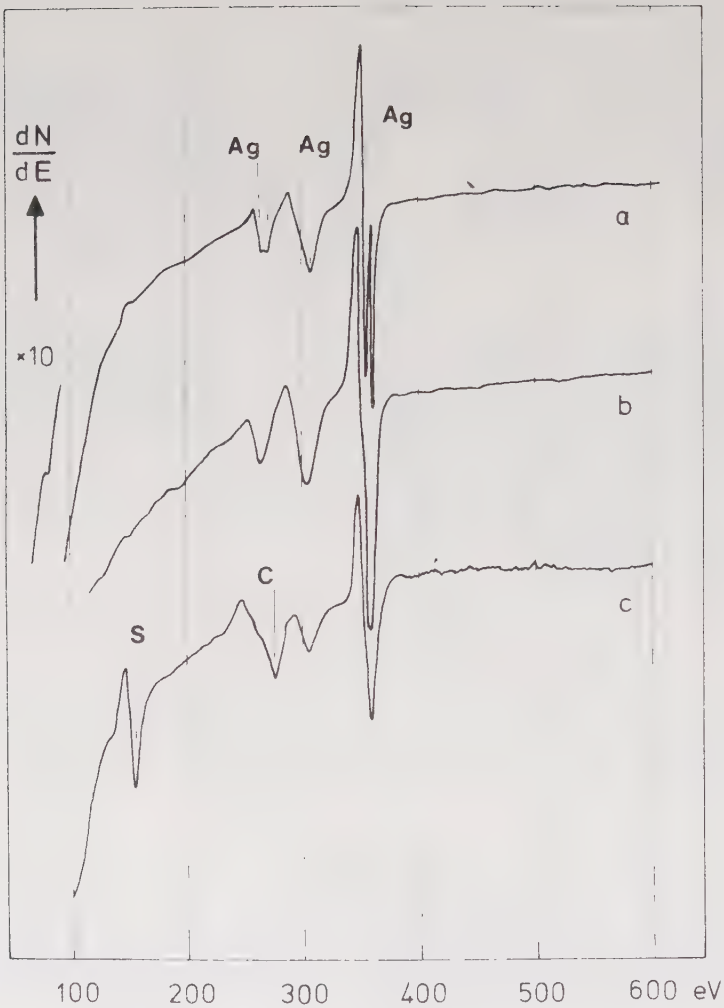


Abb. 8, a-c Auger-Spektren an Silber-Oberflächen.

- a) hochaufgelöstes Spektrum einer reinen Ag-Fläche, enthält nur die MNN-Übergänge von Ag: 260, 266, 305, 351, 356 eV
- b) weniger hoch aufgelöstes Spektrum derselben Fläche mit größerer Nachweisempfindlichkeit
- c) Verunreinigung durch Schwefel (152 eV) und Kohlenstoff (272 eV)

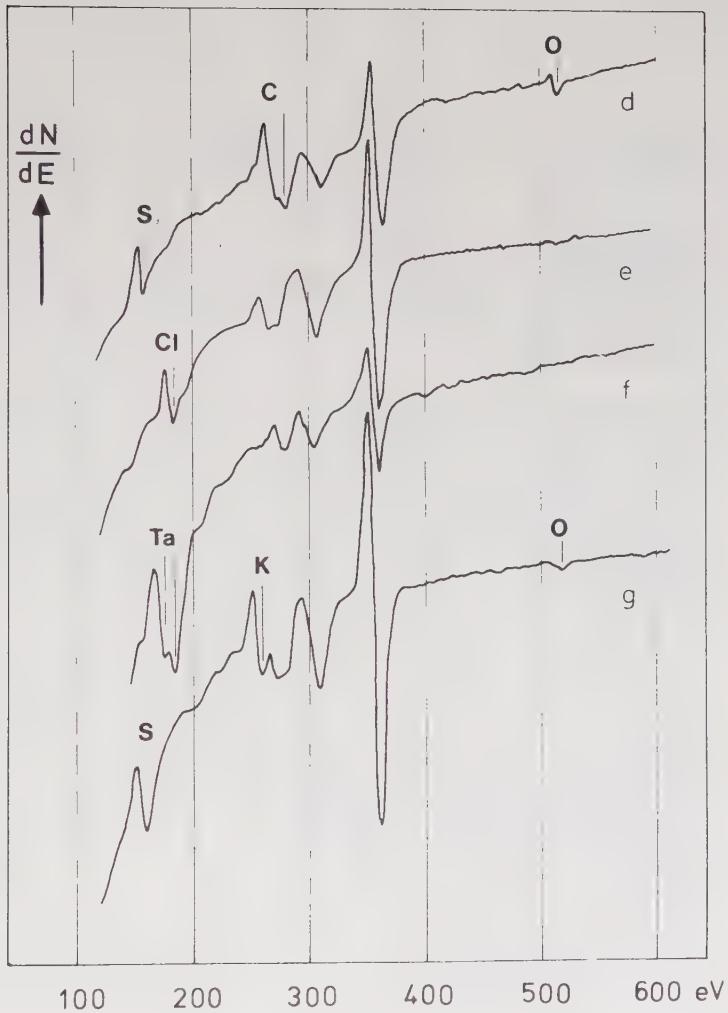


Abb. 8, d-g

d) Verunreinigung durch S, C und O (514 eV)

e) Chlor (181 eV)

f) Tantal (166, 179 eV), das sich beim Sputtern vom Halter auf den Kristall niedergeschlagen hat.

g) Kalium (252 eV), aus dem Polier-Elektrolyten oder aus der Wolframkathode.

Die Spektren wurden mit den folgenden Betriebswerten aufgenommen:

Primärenergie	1300 - 1700 eV
Primärstrom	1 μ A
Modulationsspannung beim Spektrum (a)	1.5 V _{pp}
bei den übrigen Spektren	5 V _{pp}
Energiedurchlauf	2 V/sec.

Eine quantitative Interpretation von Auger-Spektren ist im allgemeinen kaum möglich, da neben der Schwierigkeit, die energieabhängige Anregung und Absorption von Auger-Elektronen theoretisch angemessen zu beschreiben, meist die notwendige strukturelle Information fehlt. Auch exakte Messungen von Auger-Intensitäten sind wegen des starken Untergrunds mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden [29, 30].

Durch Vergleich mit Spektren von Oberflächen, deren chemische Zusammensetzung zumindest näherungsweise bekannt ist, gelangt man aber in vielen Fällen zu halbquantitativen Aussagen. So läßt sich aus der Höhe des Schwefelpeaks auf Silber bei Sättigungskonzentration (angenommener Bedeckungsgrad ≈ 1) für Schwefel eine Nachweisempfindlichkeit von 1 - 5 % einer Monolage abschätzen (vgl. Abb. 8 c bzw. b).

Schwieriger ist der Nachweis von Kohlenstoff auf Silber, da der Peak bei 272 eV (Abb. 8 c) neben den Silber-Übergängen bei 260, 266 eV gerade bei hoher Nachweisempfindlichkeit durch größere Modulationsamplitude nicht mehr aufgelöst wird. Nachdem aber der C-Peak immer nur vor dem ersten Ionenbeschuß beobachtet wurde, kann angenommen werden, daß er vor allem aus Lösungsmittel stammt und kaum aus dem Kristallinneren nachdiffundiert.

Sauerstoff, der bei allgemein verunreinigten Proben häufig zu beobachten ist (Abb. 8 d, g), läßt sich nach Adsorptionsversuchen an reinen Silberoberflächen kaum nachweisen, selbst wenn gleichzeitig bei LEED deutliche Sauerstoff-Überstrukturen auftreten. Dieser Effekt, den auch andere Autoren beobachtet haben [17, 18], ist möglicherweise auf Elektronenstoßdesorption des an Silber schwach gebundenen Sauerstoffs durch den Primärstrahl zurückzuführen.

Das Spektrum (g) zeigt vor allem eine deutliche Verunreinigung durch Kalium (252 eV). Es wurde nur einmal an einem frisch eingesetzten Kristall vor dem ersten Ionenbeschuß beobachtet, wobei gleichzeitig in der Elektronenkanone eine neue Kathode zum erstenmal aufgeheizt wurde. Danach stammt das Kalium entweder aus nicht völlig abgespülten Resten des K-haltigen Elektrolyten oder es wurde aus dem Wolframdraht der Kathode verdampft, der häufig geringe Mengen K enthält [31]. Diese Gefahr der Verunreinigung aus der Kanone wird in manchen LEED-Systemen durch einen geknickten Aufbau der Kanone vermieden.

Der Vergleich der hier gemessenen Spektren und ihrer Meßbedingungen mit den Ergebnissen anderer Silber-Arbeiten [16, 17, 18] läßt allgemein den Schluß zu, daß die hier untersuchten Proben nach der Präparation nicht mehr Verunreinigungen aufwiesen als solche, die dort als rein angesehen wurden.

3.3 Restgasanalyse

Die Untersuchung der Reinheit von Kristalloberflächen durch AES wird ergänzt durch die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der umgebenden Restgasatmosphäre. In Abb. 9, a-e sind einige Beispiele für Massenspektren wiedergegeben, die im

Druckbereich zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und $1 \cdot 10^{-10}$ Torr aufgenommen wurden.

Es zeigt sich, daß in allen Spektren nur Massenzahlen bis $Z = 44$ mit merklicher Intensität auftreten. Die zu erwartenden schweren Kohlenwasserstoffmoleküle von Lösungsmitteln und Öldämpfen werden nur in Form der bei der Ionisation im Massenspektrometer entstehenden Bruchstücke, wie CH_4 , CH_3 usw. nachgewiesen. Eine Reihe von Linien entstehen zudem, wie z.B. aus den Spektren a, b hervorgeht, durch Mehrfachionisation. Das im Massenbereich 1 - 44 fast dichte Spektrum ist also auf eine verhältnismäßig kleine Zahl von verschiedenen Komponenten der Restgasatmosphäre zurückzuführen. Die Hauptvertreter sind H_2 , C, H_2O , N_2 , CO, Cl, Ar, CO_2 und Kohlenwasserstoffe. Dabei entfällt im 10^{-10} -Torr-Bereich auf H_2 allein ein Anteil von $> 97 \%$.

Eine quantitative Interpretation der Spektren ist nur unter Berücksichtigung der massenabhängigen Empfindlichkeit des Spektrometers und der Umverteilung der Intensitäten durch Bruch und Mehrfachionisation [32] möglich, doch sind einige nützliche Aussagen auch schon aus dem qualitativen Vergleich der Massenintensitäten zu gewinnen.

So kehrt sich etwa nach längerem ununterbrochenen UHV-Betrieb das Intensitätsverhältnis Cl (35) : HCl (36) um (vgl. Abb. 9 c, d). Das deutet auf eine allmähliche Verringerung des H_2 -Anteils (vor allem aus desorbiertem H_2O), die direkt kaum beobachtbar ist.

Ein sehr deutlicher Anstieg von CO und CO_2 tritt beim Heizen von Wolframkathoden auch nach längerer Betriebszeit noch ein (Abb. 9 a, e).

Zum Zeitpunkt einer durch AES gefundenen Verunreinigung durch Cl (Abb. 8 e) konnte auch im Restgas ein deutlich erhöhter

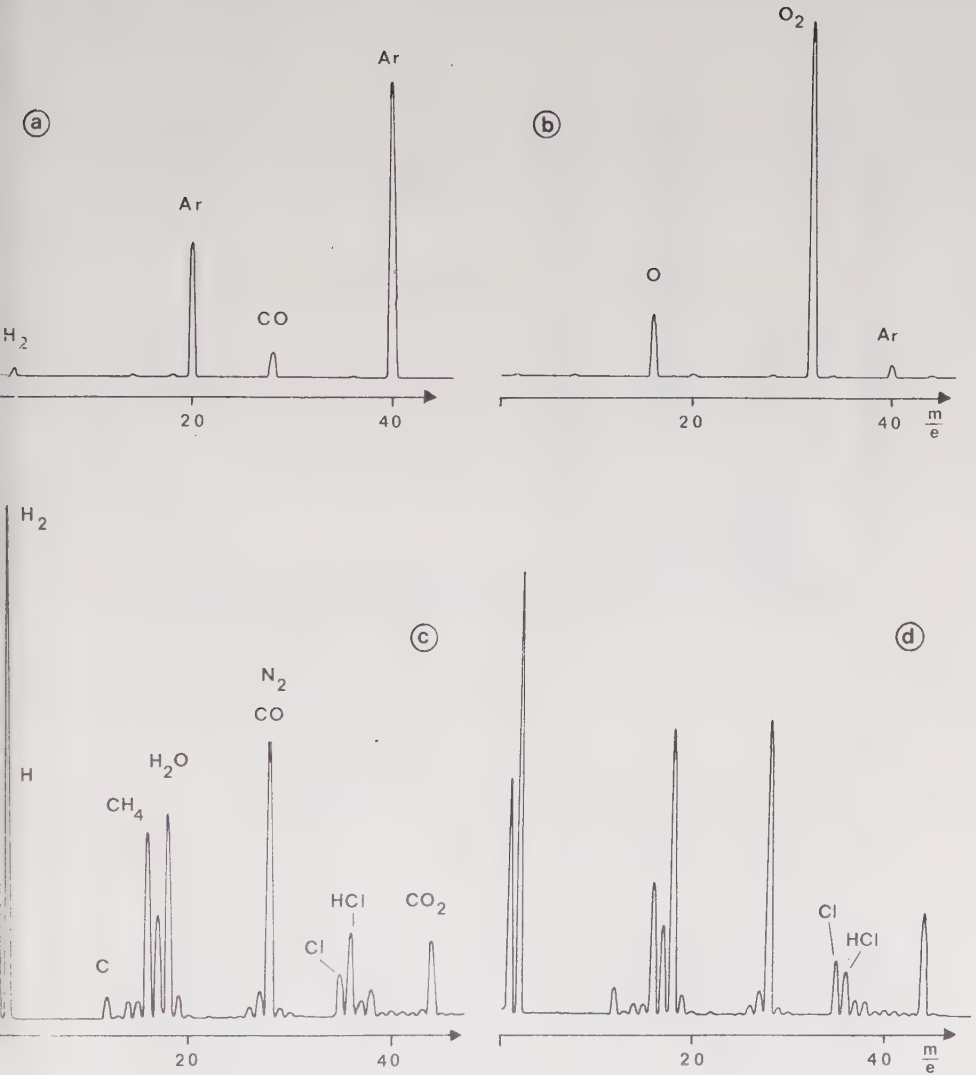


Abb. 9 Massenspektren

- a) während des Sputterns, $p = 10^{-5}$ Torr, Verunreinigung durch CO aus der Kathode der Ionenkanone
- b) während O_2 -Adsorptionsversuchen, Verunreinigung durch Ar, das aus der Getterpumpe desorbiert
- c, d) Abnahme des H_2 -Partialdrucks, beobachtbar an der Abnahme des HCl -Partialdrucks, wobei der Cl -Anteil zu diesem Zeitpunkt besonders hoch liegt (vgl. z.B. Abb. 9 e).

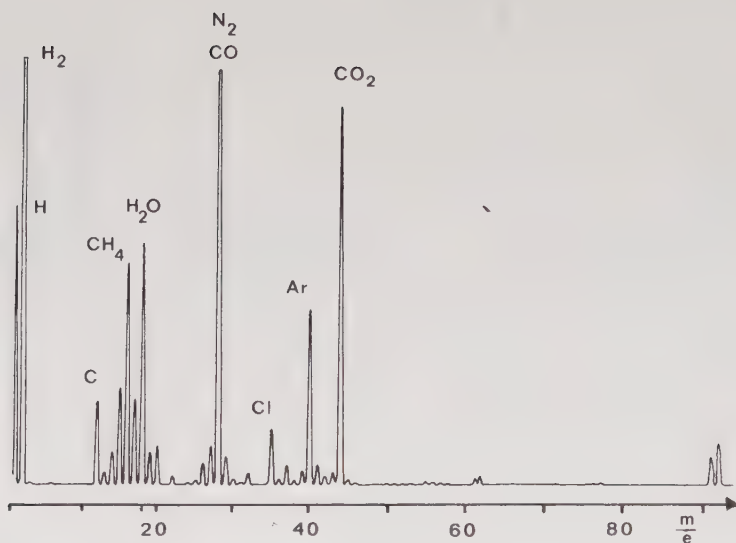


Abb. 9e Typisches Massenspektrum bei UHV-Bedingungen,
und geheizter Elektronenkanone,

$$p_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-10} \text{ Torr.}$$

Anteil von Cl, HCl ($Z = 35 - 38$) nachgewiesen werden (Abb. 9 c,d).

Während Adsorptionsversuchen mit O_2 bei 10^{-6} Torr zeigt die Getterpumpe, die nicht gedrosselt werden kann, ein merkliches 'Erinnerungsvermögen' [33] für das nur schwach gebundene Edelgas Argon ($Z = 40$, vgl. Abb. 9 b), weitere Verunreinigungen treten aber nicht auf.

Das Massenspektrometer wurde im übrigen nach jedem Öffnen der Apparatur vor dem Ausheizen bei $p \leq 10^{-7}$ Torr als hochempfindliches Helium-Lecksuchgerät eingesetzt.

3.4 Vorbereitende Messungen am Beugungssystem

Voraussetzung für die quantitative Auswertung von Intensitätsmessungen zum Vergleich mit theoretischen Werten ist eine angemessene Kenntnis der physikalischen Eigenschaften des Beugungssystems. Deshalb wurden in einer Reihe von Messungen, die z.T. im Anhang A näher dargestellt sind, u.a. folgende Parameter des Systems untersucht:

- 1) Intensität, Stabilität, Monochromasie und Winkeldispersion des Primärstrahls.
- 2) das Auflösungsvermögen $\frac{E}{\Delta E}$ und der Wirkungsgrad des Faraday-Bechers.
- 3) das Auflösungsvermögen der als Gegenfeld-Analysator geschalteten Netzeinheit.
- 4) die Auswirkung von magnetischen und elektrischen Störfeldern im Beugungsraum.

3.5 Der Kohärenzbereich des LEED-Experiments

Die gefundene, merkliche Energie- und Winkelverbreiterung bzw. die daraus resultierende Impulsunschärfe Δk des Primärstrahls begrenzt u.a. die Reichweite von Ordnungsbeziehungen, die im LEED-Experiment noch erkennbar sind. Denn die gemessene Verteilung der gebeugten Intensität läßt sich als Faltung zweier Beiträge darstellen, welche die Eigenschaften des Kristalls und die der Apparatur beschreiben [34,35].

$$(3.11) \quad I(\underline{S})_{\text{mess.}} = I(\underline{S}) * D(\underline{S}), \quad \underline{S} = \underline{k}' - \underline{k};$$

Hier ist $I(\underline{S})$ die Intensitätsverteilung des Kristalls, gemessen mit einer ideal auflösenden Apparatur, und $D(\underline{S})$ die Verteilung, wie sie mit der verwendeten Apparatur am Reflex eines idealen Kristalls gemessen würde. Nach der kinematischen Theorie entspricht der Intensitätsverteilung im reziproken Raum die Autokorrelations- (oder Patterson-)Funktion im Kristallraum.

$$(3.12) \quad F(I(\underline{S})) = P(\underline{r} - \underline{r}')$$

Setzt man $d(\underline{r} - \underline{r}') = F(D(\underline{S}))$, dann ergibt sich aus (3.11) nach dem Faltungssatz der Fourier-Transformation

$$(3.13) \quad F(I(\underline{S}_{\text{mess.}})) = d(\underline{r} - \underline{r}') P(\underline{r} - \underline{r}')$$

Die Autokorrelationsfunktion erscheint also moduliert durch die Apparatefunktion $d(\underline{r} - \underline{r}')$. Damit enthält die gemessene Intensitätsverteilung nur Information über Strukturbeziehungen, deren Reichweite $|\underline{r} - \underline{r}'|$ durch die Bedingung $d(\underline{r} - \underline{r}') > 0$ bestimmt ist. Dieser Bereich wird auch als Kohärenzbereich des Experiments bezeichnet, denn hier gilt gleichzeitig die Phasenbeziehung

$$(3.14) \quad \Delta\varphi = \Delta k \cdot (\underline{r} - \underline{r}') \leq \pi$$

Zwischen Streuwellen, die nicht von Punkten innerhalb desselben Kohärenzbereichs ausgehen, bestehen also zufällige Phasenbeziehungen, es findet nicht Interferenz, sondern Überlagerung von Intensitäten statt.

Die apparative Unschärfe Δk setzt sich aus den Beiträgen von Energieunschärfe, Divergenz und Durchmesser des Primärstrahls und der Größe der Detektoröffnung zusammen. Eine Abschätzung

der Kohärenzlänge aus den ersten beiden, praktisch überwiegenden Anteilen ergibt nach Pendry [36]

$$(3.15) \quad d_{\text{Koh.}} = \frac{2 \pi |\underline{k}|^{-1}}{[2 \sin^2 \vartheta (\Delta \vartheta)^2 + \cos^2 \vartheta (\frac{\Delta E}{E})^2]^{1/2}}$$

Mit den Meßwerten von $\Delta \vartheta = 0,3^\circ$ und $\Delta E = 1.1 \text{ eV}$ (vgl. Anhang A) erhält man bei $E = 200 \text{ eV}$, $\vartheta = 45^\circ$ einen Wert $d_{\text{Koh}} \approx 50 \text{ \AA}$, das entspricht für Silber etwa 20 Atomabständen. Das Ergebnis deckt sich mit der noch gröberen Abschätzung aus dem Verhältnis von Reflexbreite zu Reflexabstand im LEED-Bild.

Dieses Bild entsteht demnach durch Überlagerung der Interferenzen sehr vieler Bereiche von etwa $(50 \text{ \AA})^2$ innerhalb des Primärstrahlquerschnitts von $(0.5 \text{ mm})^2$. Daher ist es möglich, daß auch Oberflächen, die zu einem erheblichen Anteil fehlgeordnet sind, noch ein ausgeprägtes Reflexbild ergeben. Die mit der Fehlordnung verbundene Erhöhung des Untergrunds wird im LEED-Bild visuell kaum wahrnehmbar.

3.6 Meßverfahren für Reflexintensitäten

Bei den Messungen dieser Arbeit wurde versucht, die Auswirkung der apparativen Verbreiterung auf den Wert der integralen Reflexintensität für den Vergleich mit Rechenwerten angemessen zu berücksichtigen.

Unter den beschriebenen Komponenten der Verbreiterung spielt der Primärstrahldurchmesser für Integralmessungen offenbar keine Rolle. Die Impulsunschärfe $\Delta \underline{k}$ (durch ΔE und $\Delta \vartheta$) bedeutet, daß der Meßwert dem (mit der Verteilung von $\Delta \underline{k}$ gewichteten) Mittelwert der Intensität über einen Bereich $\Delta \underline{k}$ im reziproken Raum entspricht. Nachdem die Reflexintensitäten sich im Maß-

stab von ΔE und $\Delta \theta$ langsam ändern, kann dieser Fehler im Rahmen der bei LEED erreichbaren Genauigkeit vernachlässigt werden.

Dagegen muß der Einfluß des Detektordurchmessers berücksichtigt werden. Um sowohl Integralintensitäten wie Reflexprofile mit hinreichender Winkelauflösung messen zu können, wurde für den Faraday-Becher eine Eintrittsöffnung von 1.5° Durchmesser - das entspricht etwa der Halbwertsbreite von LEED-Reflexen - gewählt.

Bei den Messungen wurde der Faraday-Becher in Schritten von 0.33° über einen Bereich von 5° zu jeder Seite des Reflexmaximums geführt. Die Meßwerte für die Energie, den Primärstrom und die Profilintensitäten wurden entweder von Hand über einen Fernschreiber oder durch die beschriebene Meßautomatik auf Lochstreifen gestanzt. Die Stromstärke des Primärstrahls ist $\approx 10^{-6}$ A, die Reflexintensitäten liegen bei 10^{-9} - 10^{-13} A, gemessen mit einem Elektrometerverstärker. Die Messung eines Reflexprofils dauert, vor allem wegen der Einstellzeit des Elektrometers, etwa 2 Minuten.

Das wahre Reflexprofil und die Integralintensität werden aus den Meßwerten mit Hilfe eines numerischen Entfaltungsverfahrens gewonnen, das im Anhang B beschrieben ist. Dabei wird gleichzeitig die Untergrundintensität und der energieabhängige Wirkungsgrad des Faraday-Bechers berücksichtigt. Die auf die Stromstärke des Primärstrahls normierten Reflexintensitäten können auf einem Plotter als Diagramme ausgegeben werden. Das Entaltungsprogramm erfordert etwa 30 Sekunden Rechenzeit für ein Profil.

Nachdem die Stabilität und Auflösung aller im Experiment verwendeten Versorgungs- und Meßgeräte jeweils bei etwa 0.1 % liegt und für die Entfaltung der Meßprofile eine Schranke von 2 % Fehler gewählt wurde, müssen die tatsächlich beobachteten

stärkeren Abweichungen bei Mehrfachmessungen vor allem auf die Ungenauigkeit des Einstrahlwinkels durch magnetische Störfelder (vgl. Anhang A) und durch unterschiedliche Bedingungen an den Kristalloberflächen verursacht worden sein.

4. STRUKTURANALYSE AN OBERFLÄCHEN

Alle experimentellen Verfahren, mit denen bisher, mehr oder weniger indirekt, Aussagen über die Struktur von Festkörperoberflächen gewonnen wurden, wie Ionenstreuung, Photoelektronenspektroskopie, Dünnschicht-Röntgenmessungen und vor allem LEED, sind erst wenige Jahre alt. Entsprechend gering ist auch die Zahl der theoretischen Untersuchungen über die besonderen Bedingungen im Oberflächenbereich von Kristallgittern. Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über die zu erwartenden strukturellen Effekte an Metalloberflächen.

4.1 Theoretische Ergebnisse zur Oberflächenstruktur von Metallen

Die Verhältnisse an einer Kristalloberfläche lassen sich in einem Gedankenexperiment veranschaulichen: Eine bestimmte Ebene in einem Kristall erhält die Merkmale einer Oberfläche, wenn man alle Wechselwirkungskräfte durch diese Ebene hindurch abschneidet (Abb. 10). Danach wirken auf die unverschobenen Atome resultierende Kräfte P_i , deren Beträge über wenige Atomabstände hinweg zu Null werden, während über ihre Richtung keine allgemeine Aussage möglich ist. Fällt die Flächennormale mit einer Drehachse des Kristallgitters zusammen, dann sind aus Symmetriegründen nur Kräfte und damit Atomverschiebungen senkrecht zur Oberfläche möglich. In diesem speziellen Fall, der bei den niedrigstindizierten Flächen von Metallkristallen immer gegeben ist, beschränken sich also die Veränderungen im Gitter auf eine Relaxation weniger Netzebenenabstände nahe der Oberfläche.

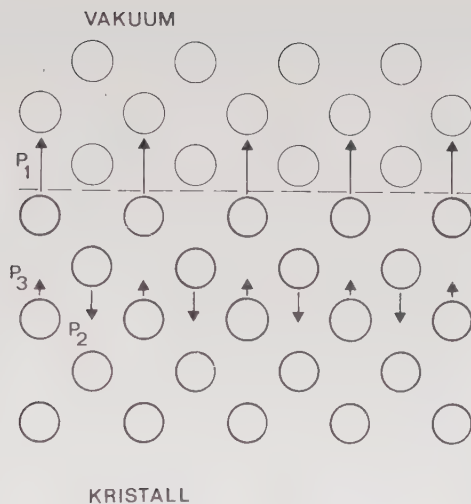


Abb. 10 Kräfte auf die unverschobenen Atome in der Nähe einer Grenzfläche, die durch Abschneiden der Wechselwirkungen in der gestrichelt eingezeichneten Ebene erzeugt wurde.

In allen theoretischen Modellen wird, ausgehend von unterschiedlichen Ansätzen für die Form und Reichweite der WW-Potentiale zwischen den Gitteratomen, jeweils das Minimum der Gitterenergie in Abhängigkeit von den ersten Netzebenenabständen berechnet. Dabei verwenden die einzelnen Autoren Potentiale vom Morse- bzw. Lennard-Jones-Typ und summieren die Gitterenergie über Entfernungen von 3 - 15 Nachbarn.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen weichen, soweit vergleichbar, quantitativ und sogar qualitativ merklich voneinander ab. Die

Tabelle 1 enthält dazu einige Zahlenwerte. Daraus zeigt sich allgemein, daß die Verschiebungen Δd beim ersten Netzebenenabstand etwa 10% betragen und schon in der nächsten Lage stark abnehmen.

	Burton & Jura [37], (1967)		Jackson [38], (1971)		Cheng et al. [39], (1974)		Exp.	
fcc:	Δd_1	Δd_2	Δd_1	Δd_2	Δd_1	Δd_2	Δd_1	
Al (100)	11.0	3.0	11.0	3.1	-	-	≈ 0	[41]
(110)	8.4	2.1	17.1	3.5	-7.0	40	-(3-5)	[41]
(111)	3.7	0.7	5.5	1.1	-	-	-	
Ni (100)	9.1	2.2	9.1	2.3	-	-	≈ 0	[42, 43]
(110)	6.9	1.5	14.0	2.5	-	-	-(3-5)	[43]
(111)	2.9	0.5	4.4	0.8	-	-	≈ 0	[44]
Cu (100)	9.7	2.4	9.7	2.5	-	-	≈ 0	[45]
(110)	7.3	1.7	15.0	2.8	-	-	-	
(111)	3.1	0.5	4.7	0.8	-	-	-	
Ag (100)	6.5	1.3	6.5	1.3	-	-	-	
(110)	4.8	0.8	9.7	1.2	-	-	?	
(111)	1.9	0.2	2.9	0.3	-	-	≈ 0	[44]
bcc:								
W (100)	-	-	14.2	3.3	6.5	-1.5	- 6	[46]
(110)	-	-	3.3	0.5	0.9	0	≥ 0	[46, 47]
(111)	-	-	17.8	-4.3	-	-	-	

Tabelle 1 Theoretische Ergebnisse für die Relaxation an verschiedenen Metalloberflächen, sowie einige aus LEED-Messungen bestimmte Werte. d_1, d_2 erster und zweiter Netzebenenabstand an der Oberfläche. Angaben in %, $\Delta d < 0$ entspricht einer Kontraktion.

Aus den Werten von Jackson [38] und Cheng [39] läßt sich übereinstimmend die Regel ableiten, daß für fcc-Gitter

$$(4.1) \quad |\Delta d_{110}| \geq |\Delta d_{100}| \geq |\Delta d_{111}|$$

(5n, 2nn) (4n, 1nn) (3n, 3nn)

und für bcc-Gitter

$$(4.2) \quad |\Delta d_{111}| \geq |\Delta d_{100}| \geq |\Delta d_{110}|$$

(4n, 3nn) (4n, 1nn) (2n, 2nn)

gilt, d.h. die Verschiebungen Δd sind umso größer, je mehr Bindungen zu nächsten (n) und übernächsten Nachbarn (nn) bei den Atomen in der Oberfläche offen bleiben. Die älteren Rechnungen von Burton und Jura [37] stehen z.T. im Widerspruch zu dieser plausiblen Vorschrift.

Aus LEED-Untersuchungen ist bekannt, daß einige Metalle merklich von diesem einfachen Verhalten abweichen. So zeigt etwa die reine Au(110)-Fläche bereits eine (2x1)-Überstruktur [10]. Bei den wenigen bisher im Hinblick auf eine Relaxation ausgewerteten Intensitätsmessungen (letzte Spalte der Tabelle) wurde zur Anpassung immer nur der oberste Netzebenenabstand d_1 variiert. Die experimentellen Werte sind, verglichen mit den berechneten, allgemein dem Betrag nach kleiner und weisen bei den fcc-(110)-Flächen im Gegensatz zur Theorie auf eine Kontraktion an der Oberfläche hin. Daß dieser Widerspruch eher Mängeln der bisherigen Rechnungen anzulasten ist, deutet ein Ergebnis von Heine [40] an, der nun für Al (110) erstmals auch theoretisch eine Kontraktion gefunden hat.

Es bleibt also festzuhalten, daß unbedingt zuverlässige theoretische Aussagen über die Struktur von Kristalloberflächen noch nicht zur Verfügung stehen.

4.2 Strukturbestimmung mit LEED

Der Schluß von den Intensitäten der gebeugten Strahlung auf die Struktur des streuenden Gitters gelingt bei LEED, im Vergleich zur Röntgenbeugung, nur mit grundsätzlichen Einschränkungen. Denn gerade die starke elastische Streuung und die geringe Eindringtiefe der Elektronen in Festkörpern, Voraussetzungen für die Oberflächenempfindlichkeit der Elektronenbeugung, sind andererseits die Ursache für die spezifischen Schwierigkeiten bei der Auswertung der Reflexintensitäten.

Aufgrund der geringen Eindringtiefe besitzt hier auch eine ideale Kristalloberfläche nur zweidimensionale (2d) Periodizität. Die Basisvektoren $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$ der 2d Einheitszelle ergeben sich nach der 2d Bragg-Gleichung

$$(4.3) \quad \underline{k}'_{\parallel} = \underline{k}_{\parallel} + \underline{g}$$

mit $\underline{g} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^*$, $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij}$, unmittelbar aus den Reflexlagen. Dabei sind $\underline{k}_{\parallel}$, $\underline{k}'_{\parallel}$ die Komponenten der Wellenvektoren (ein- und ausfallende Welle) parallel zur Oberfläche, $\underline{g}$ ist in bekannter Weise ein Vektor des 2d reziproken Gitters.

Über die Struktur des Inhalts der Einheitszelle, die sich senkrecht zur Oberfläche über den gesamten Bereich ausdehnt, der zur Rückstreuung beiträgt, können nur die Reflexintensitäten Auskunft geben. Bei schwacher Wechselwirkung gilt für die Intensität eines gebeugten Strahls, im einatomigen Gitter, der kinematische Ausdruck

$$(4.4) \quad I(\underline{k}, \underline{k}') \sim \left| \sum_i f(\mathcal{V}, E) e^{i(\underline{k}' - \underline{k}) \cdot \underline{r}_i} \right|^2 \delta(\underline{k}'_{\parallel} - \underline{k}_{\parallel} - \underline{g})$$

$f(\mathcal{V}, E)$ ist die Streuamplitude, $\underline{r}_i$ sind die Ortsvektoren der Gitteratome in der i -ten Schicht der in Schichten gegliederten Kristalloberfläche.

Die Berücksichtigung der Mehrfachstreuung im Fall großer Streuquerschnitte führt zu einem formal ähnlichen Ausdruck für die Intensität

$$(4.5) \quad I(\underline{k}, \underline{k}') \sim \left| \sum_i F_i(\underline{k}, \underline{k}') e^{i(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{r}_i} \right|^2 \delta(\underline{k}'_{\parallel} - \underline{k}_{\parallel} - \underline{g})$$

Hier ist $F_i(\underline{k}, \underline{k}')$ komplex und hat die Bedeutung einer generalisierten Streuamplitude. Sie beschreibt die Summe aller Mehrfachstreuungsprozesse, die an einem Atom zur Beugung in den Strahl

$\underline{k}'$ beitragen [73]. Die Berechnung von $F_i(\underline{k}, \underline{k}')$ stellt also die eigentliche Schwierigkeit der dynamischen Intensitätsrechnung dar.

Während in der Strukturamplitude f nur der Streuwinkel zwischen $\underline{k}$ und $\underline{k}'$ erscheint, hängt F_i explizit von $\underline{k}$ und $\underline{k}'$ und auch von der Umgebung des Atoms ab, deren Beitrag von Schicht zu Schicht verschieden ist. Die damit verbundene Variation des Phasenwinkels von F_i , der sich in der Interferenzformel (4.5) dem geometrischen Gangunterschied überlagert, bewirkt, daß auch die Reflexintensität an einem reziproken Gitterpunkt $\underline{g} = \underline{k} - \underline{k}'$ von den speziellen Anregungsbedingungen der Vielfachstreuung durch $\underline{k}$ und $\underline{k}'$ abhängt. An die Stelle der Bragg-Reflexe treten im Fall starker Wechselwirkung 'generalisierte' Bragg-Reflexe [48], die auf den (h, k) -Gitterstäben wegen $\arg(F_i) \approx \frac{\pi}{2}$ scheinbar regellos verteilt sind und ohne eine vollständige dynamische Theorie nicht interpretiert werden können.

Dieser Unterschied in der Bedeutung der Streuamplitude ist auch der Grund dafür, daß ein direktes Verfahren der Strukturanalyse, entsprechend der Fouriersynthese im Rahmen der kinematischen Theorie, hier nicht exakt durchführbar ist. Man ist also auf Anpassungsrechnungen im trial-and-error-Verfahren angewiesen.

Die Genauigkeit der Strukturbestimmung ist dabei, nicht nur wegen der numerischen Näherungen in den dynamischen Theorien, vergleichsweise gering: da nur wenige Schichten im Kristall zur Rückstreuung beitragen, sind auch die generalisierten Bragg-Reflexe soweit verbreitert, daß sie sich teilweise bereits überlappen. Dadurch wird die Auflösung für geometrische Parameter bisher auf etwa $0.1 \text{ \AA}$ begrenzt.

Entscheidend für das Maß der Reflexverbreiterung ist die Eindringtiefe der Elektronen. Diese wird durch die elastische und inelastische Wechselwirkung festgelegt. In den Intensitätsrech-

nungen wird vor allem die Absorption so angepaßt, daß sich Übereinstimmung mit den experimentellen Peakbreiten ergibt. Bei dieser Wirkung des Absorptionsparameters ist deutlich, daß dabei detailliertere Modelle, wie etwa lokale Variationen der Absorption, vernachlässigt werden können.

In einem weiteren Punkt unterscheidet sich die Strukturanalyse mit LEED wesentlich etwa von der Röntgenbeugung: nachdem hier die Wellenlänge $\lambda \sim E^{-1/2}$ sogar der am leichtesten veränderliche Parameter der Messung ist, werden bei Experimenten mit variablem Einfallswinkel oft Punkte des reziproken Gitters mehrfach vermessen. Aus der Sicht der Strukturbestimmung sind LEED-Messungen also weithin redundant. Diese Redundanz wird aber zumindest teilweise dadurch aufgehoben, daß bei der Elektronenbeugung nicht nur die Geometrie einer Kristalloberfläche, sondern auch ihre dynamischen Parameter nicht genau bekannt sind. Eine Strukturbestimmung umfaßt also bei LEED die anspruchsvollere Aufgabe, durch ein Experiment gleichzeitig auch die Schwingungsverhältnisse und die elektronische Struktur eines Festkörpers festzulegen.

Möglicherweise wird mit wachsender Kenntnis über die nicht-geometrischen Parameter der Elektronenbeugung die Frage der optimalen Auswahl der Meßdaten entscheidende Bedeutung für die praktische Anwendbarkeit von LEED gewinnen, vorläufig sind große Datenmengen aber in jedem Fall sehr erwünscht und für eine ausreichende Genauigkeit bei der Anpassung von Rechnungen auch notwendig.

4.2.1 Quasikinematische Ansätze zur Strukturbestimmung

In den vergangenen Jahren sind verschiedene Versuche unternommen worden, das Ziel der Strukturbestimmung an Oberflächen

unter Umgehung der aufwendigen und bisher nur in einfachen Spezialfällen einsetzbaren dynamischen Theorie zu erreichen. Alle diese Verfahren sind darauf gerichtet, den Anteil der Reflexintensität, der mit der Periodizität des reziproken Gitters variiert und demnach im wesentlichen auf Einfachstreu- prozesse zurückgeht, aus den nichtperiodischen Vielfachstreu- intensitäten herauszufiltern. Dieser kinematische Anteil sollte sich mit den gewohnten Methoden der Strukturanalyse verhält- nismäßig einfach auswerten lassen.

Anstoß für alle quasikinematischen Ansätze war die Tatsache, daß alle LEED-Intensitätskurven, zumindest bei mittleren und höheren Energien ($E \geq 100$ eV bei Silber) die kinematischen Bragg-Reflexe deutlich erkennen lassen (vgl. auch Kap. 5). Die Höhen der Vielfachstreureflexe erscheinen mit dem Verlauf der kinematischen Intensität moduliert ('Bragg-envelope', [49]).

Den geradesten Weg der Strukturbestimmung haben bisher Land- man und Adams [50] und Mason et al. [51] beschritten, indem sie eine Fouriertransformation der unveränderten LEED-Meßkurven $I_{hk}(|\underline{k} - \underline{k}'|)$ durchführten. Dabei wird erwartet, daß nicht- periodische Anteile der Intensität nach der Transformation als gleichförmiger Untergrund erscheinen, während die periodischen Anteile eine, vor allem durch Abbrucheffekte stark gestörte, Patterson-Verteilung ergeben. Durch entsprechende Korrekturen gelang es Landman und Adams, am Beispiel des 00-Strahls von Al (100) die Abbrucheffekte soweit zu unterdrücken, daß die resultierende Patterson-Funktion eindeutig die Periodizität der (100)-Netzebenen wiedergibt. Wegen der Faltungseigenschaf- ten der Autokorrelationsfunktion erscheint dieses Verfahren aber für die Bestimmung nichtperiodischer Strukturen, wie der in 4.1 beschriebenen Relaxationen weniger geeignet [52].

Duke und Tucker [53] haben entsprechend dem Konzept der Bragg- envelope vorgeschlagen, durch Integration der Reflexintensitäten

$I_{hk}(E)$ über einen gewissen Energiebereich ΔE die Feinstruktur durch Vielfachstreuung herauszumitteln und so Intensitäten zu erhalten, die mit gemittelten kinematischen Werten verglichen werden können. Sie setzen also

$$(4.6) \quad \int_{E_0 - \Delta E/2}^{E_0 + \Delta E/2} I_{hk}(E) dE = \int_{E_0 - \Delta E/2}^{E_0 + \Delta E/2} I_{hk}^{kin.}(E) dE$$

wobei $I_{hk}^{kin.}(E)$ sich nach Gl. 4.4 ergibt. Unter der Annahme einer idealen Struktur gelang es, bei Al (100) nach diesem Verfahren zwischen kinematischen Rechenwerten und gemittelten Meßwerten eine Übereinstimmung zu erreichen, die einem R-Faktor von 6% entspricht [54]. Ein Versuch, die Lage der Atome einer Ag-Überstruktur auf Cu (111) nach dieser Methode zu bestimmen, führte aber nicht zu einem zuverlässigen Ergebnis [55].

Wegen seiner experimentellen Vorzüge und der vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten ist das quasikinematische Auswerteverfahren von Lagally und Webb [44, 56] bisher am häufigsten eingesetzt worden. Auch hier wird von der Annahme ausgegangen, daß die Vielfachstreuung bei Variation der Anregungsbedingungen im Mittel nur an den Stellen $\underline{s} = \underline{k}' - \underline{k}$ des reziproken Gitters merkliche Intensität ergibt, die kinematischen Reflexlagen entsprechen. Es wird also erwartet, daß die Phasen der generalisierten Strukturamplituden $F_1(\underline{k}, \underline{k}')$ in Gl. 4.5 sich bei Variation von $\underline{k}$ und $\underline{k}'$ im Mittel aufheben, wenn gleichzeitig $\underline{s}$ konstant gehalten wird (daher auch die Bezeichnung CMTA - constant momentum transfer averaging).

Die Wirksamkeit dieses zunächst empirischen Verfahrens der Auswertung von LEED-Intensitäten wurde inzwischen von Lagally und Mitarbeitern [42, 44, 56] und von verschiedenen anderen Autoren [41, 45] für eine Reihe von reinen Metalloberflächen und, mit

geringerem Erfolg, auch für Adsorptionsschichten [47, 57] bestätigt. Burkstrand [45] und Duke [58] haben für Al (100) bzw. Cu (100) explizit eine Mittelung von dynamisch berechneten Intensitäten nach der CMTA-Vorschrift durchgeführt und gefunden, daß in diesen Fällen bei hinreichender Variationsbreite der Anregungsbedingungen tatsächlich die Vielfachstreuanteile in den Intensitätskurven weitgehend abklingen. Lagally et al. [59] ist es gelungen, entsprechend dem Vorgehen in der Röntgenstrukturanalyse, aus diesen quasikinematischen Intensitäten durch eine geeignete Transformation eine Autokorrelationsfunktion zu konstruieren.

Eine nähere Untersuchung des Verhaltens der Vielfachstreuung gegenüber einer Variation von $\underline{k}$ und $\underline{k}'$ ergibt, daß es Klassen von Mehrfachstreuprozessen gibt, die nicht explizit von $\underline{k}$ und $\underline{k}'$, sondern, wie die kinematischen Intensitäten, nur von $\underline{s}$ abhängen [56]. Das sind vor allem jene Streuprozesse, die Vorwärtsstreuungen ($\underline{k}' = \underline{k}$) enthalten. Dieser Anteil der Vielfachstreuung bleibt also bei der Mittelung neben dem kinematischen erhalten.

Nach einem Vorschlag von Pendry [60] kann dieser Beitrag aber auf einfache Weise berücksichtigt werden, indem das komplexe innere Potential V_0 des Kristalls durch einen ebenfalls komplexen Zusatzterm V_F verändert wird, der gegeben ist durch

$$(4.7) \quad V_F = \frac{f(\underline{k}, \underline{k})}{\Omega}$$

d.h. ein konstantes Potential wird so konstruiert, daß es gerade die gewünschte Vorwärtsstreuung im Kristall bewirkt. Ω ist das Volumen der kugelförmig angesetzten Wigner-Seitz-Zelle um ein Atom.

Für die Messung von entsprechenden Intensitätsdaten ergibt sich die Vorschrift, den gesamten reziproken Raum oder einen Teil

davon, z.B. den OO-Strahl, so abzutasten, daß jeder Gitterpunkt vielfach erfaßt wird. Abb. 12 zeigt, daß besonders für den OO-Strahl solche Mehrfachmessungen sehr rationell durchgeführt werden können.

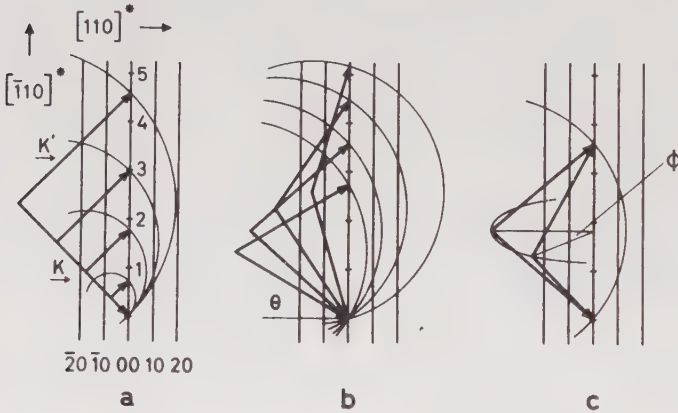


Abb. 12 a-c Intensitätsmessungen im Zusammenhang mit dem CMTA-Verfahren, dargestellt für den OO-Strahl einer fcc-(110)-Fläche.

- a) bei feststehendem Primärstrahl wird die Energie variiert: $I = I(E) \big|_{\vartheta, \varphi}$.
abgetastet: $I = I(\vartheta) \big|_{E, \varphi}$.
- c) die Anregungsbedingungen für die Vielfachstreuung variieren mit dem Azimutwinkel: $I = I(\varphi) \big|_{E, \vartheta}$.

Bei kinematischer Auswertung ergibt die Intensität des OO-Strahls nur noch eine Information über die Netzebenenabstände senkrecht zur Oberfläche, die Redundanz der Information in der Vielfachstreuintensitäten geht also bei der Mittelung verloren. Andererseits ist es grundsätzlich möglich, das CMTA-Verfahren auf jeden Punkt des reziproken Gitters anzuwenden und so ausreichende Intensitätswerte für eine vollständige Strukturbestimmung mit einer

kinematischen Auswertung zu erhalten. Der Aufwand verlagert sich dabei also von der Seite der Intensitätsrechnungen auf den Umfang der benötigten Meßdaten.

Für die Untersuchungen dieser Arbeit wurde das CMTA-Verfahren, in Verbindung mit einer indirekten Auswertung durch Anpassung an kinematische Rechnungen ausgewählt. Dabei spielte, neben dem verhältnismäßig geringen Rechenaufwand, der detaillierte Anpassungen erlaubt auch die Erwartung eine Rolle, daß der Mangel an Reproduzierbarkeit bei LEED-Messungen im Fall einer Mittelung der Meßergebnisse weniger gravierend ins Gewicht fallen dürfte als beim Vergleich einzelner Meßkurven mit dynamischen Rechnungen.

5. LEED-UNTERSUCHUNGEN AN SILBER-OBERFLÄCHEN

5.1 Kriterien für die Wahl von Silber

Eine Reihe von experimentellen Gesichtspunkten waren zu Beginn dieser Arbeit ausschlaggebend für die Wahl von Silber als Material für eine Strukturanalyse aus LEED-Messungen:

Zunächst sind Einkristalle von Edelmetallen wie Gold oder Silber in besonders guter Reinheit (bis 6N) kommerziell erhältlich. Da außerdem die Haftwahrscheinlichkeit für alle Gase der UHV-Restatmosphäre auf reinen Ag-Oberflächen sehr gering ist (der größte Wert, für Sauerstoff, liegt bei $\leq 10^{-3}$ [61]), sind bei LEED-Experimenten an diesen Flächen geringe Verunreinigungen aus dem Kristallinneren und ausreichend lange Meßintervalle zwischen zwei Präparationszyklen (≈ 1 Tag) zu erwarten. Das ist sehr wesentlich für die Reproduzierbarkeit von Intensitätsmessungen, denn die Meßzeit für einen Datenblock beträgt oft mehrere Stunden.

Die Aussicht, aus Intensitätsberechnungen realistische Vergleichswerte für die Messungen zu erhalten, ist bei Gold ($Z = 79$), das im gleichen Gitter und mit fast identischer Gitterkonstante kristallisiert, denn das Modell für die Berechnung der Streuquerschnitte wird mit wachsender Kernladungszahl immer unzuverlässiger. Rechnungen von W. Moritz [62] zu Intensitätsmessungen an Gold von D. Wolf [10] haben diese Schwierigkeiten inzwischen bestätigt.

Messungen an Silber bieten den weiteren Vorzug, daß neben qualitativen inzwischen auch einige quantitative Meßergebnisse verschiedener Autoren von Ag-Oberflächen vorliegen, mit denen ein Teil der hier gewonnenen Ergebnisse verglichen werden kann. Bei der verhältnismäßig geringen Genauigkeit von LEED-Messungen

und ihrer starken Abhängigkeit vom Präparationszustand der Oberflächen gibt der Vergleich von Intensitätsdaten, aufgenommen mit abweichenden Meßmethoden an unterschiedlich präparierten Kristallen, eine wichtige Aussage über die Zuverlässigkeit des Verfahrens. Bisher liegen nur für sehr wenige Flächen (z.B. Al, Ni) quantitative Mehrfachergebnisse vor.

Schließlich zeichnet sich Silber gegenüber den meisten anderen Metallen durch eine verhältnismäßig niedrige Debye-Temperatur aus, 225 K gegenüber 425 K für Al, d.h. die Schwingungsamplituden der Ionen im Gitter sind groß, das Metall ist weich. Das führt zwar einerseits dazu, daß die Reflexintensitäten mit wachsender Energie der gebeugten Elektronen besonders schnell abnehmen und schon bald nicht mehr meßbar sind, andererseits sind in einem derartigen Gitter aber besonders ausgeprägte Verschiebungen an der Kristalloberfläche zu erwarten.

5.2 Die bisherigen Ergebnisse an Silberoberflächen

Eine größere Gruppe von Arbeiten befaßte sich in den vergangenen Jahren vor allem mit dem Problem der Adsorption von Sauerstoff an Ag-Oberflächen, das im Zusammenhang mit den katalytischen Eigenschaften von Silber für wichtige Reaktionen der organischen Chemie von Bedeutung ist. Mit verschiedenen Meßverfahren, wie Ellipsometrie [63], Feldelektronenmikroskopie [64], Ionenstreuung [65], und vor allem mit LEED und AES [17, 18, 66, 67, 68], wurden dabei die Adsorptionsbedingungen an den drei niedrigstindizierten Ag-Flächen untersucht. Die differenzierteste Adsorptionskinetik zeigt danach die (110)-Fläche, an der sich eine stabile Sauerstoff-(2x1)-Über-

struktur über eine Reihe von Zwischenstufen geringerer Bedeckung einstellt, wobei z.T. ausgeprägte Fehlordnungerscheinungen zu beobachten sind. Allen Silberoberflächen ist gemeinsam, daß Adsorption erst bei vergleichsweise großem Sauerstoffangebot eintritt, die (2x1)-Überstruktur entspricht etwa 1000 L (1 Langmuir = 10^{-6} Torr·sec).

Keine der bisher erwähnten Arbeiten gibt Aufschluß über Fragen der Struktur der reinen Ag-Oberflächen. Mit dem Ziel einer Strukturanalyse haben zuerst Lagally et al. [44] einen Satz von LEED-Intensitäten von Ag (111) gemessen. Die Auswertung dieser Meßdaten vom OO-Strahl nach dem CMTA-Verfahren bestätigte zum ersten Mal den kinematischen Verlauf solcher gemittelter Reflexintensitäten. Für den ersten Schichtabstand der (111)-Fläche ließ sich daraus, im Rahmen der Genauigkeit der Auswertung, keine Abweichung vom Volumenwert feststellen.

Jona hat die Intensitäten mehrerer Strahlen der Ag (100)-Fläche gemessen, zunächst an einem auf NaCl epitaktisch aufgedampften Ag-Film [69], später an Oberflächen von massiven Einkristallen [16]. Marcus und Jepsen [70] haben dazu nach einer realistischen dynamischen Theorie Vergleichswerte berechnet. Nach einer sehr sorgfältigen Anpassung der Streuparameter erzielten sie für fast alle Strahlen eine bis dahin unerreichte gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Trotzdem lassen auch hier Rechnungen mit variiertem Abstand der obersten Atomlage beim Vergleich mit den Meßergebnissen nicht auf einen bestimmten Wert für diesen Abstand schließen, das Optimum der Anpassung ist dazu nicht ausgeprägt genug.

Die einzigen weiteren Messungen von Reflexintensitäten an Silber hat Berndt [71] an der reinen (111)-Fläche und an einer ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Überstruktur von Jod auf Ag (111) durchgeführt. Durch Vergleich mit dynamisch berechneten Intensitäten von Forst-

mann [72] ist es gelungen, zwischen den verschiedenen symmetrisch plausiblen Anordnungsmöglichkeiten für die Jodatome einen Strukturentscheid zu treffen. Es ergibt sich, daß die Jodatome die kubisch-dichteste Packung des Ag-Gitters fortsetzen. Eine Veränderung des Ag-Gitters selbst läßt sich nicht feststellen, der Abstand der Jodatome zur Unterlage wird mit einer Genauigkeit von $\pm 0.1 \text{ \AA}$ ermittelt.

Die geschilderten Ergebnisse lassen erkennen, daß von den drei niedrigindizierten Ag-Oberflächen die (110)-Fläche die meisten Strukturprobleme aufweist, und zwar sowohl die reine Fläche wie auch die bisher schon beobachteten, geordneten und fehlgeordneten Überstrukturen. Möglicherweise ist die geringere Stabilität dieser Fläche, die zuverlässige Meßergebnisse nur unter besonderen experimentellen Vorsichtsmaßnahmen ermöglicht, der Grund dafür, daß an Ag (110) noch keine Intensitätsmessungen unternommen wurden.

In diesem Zusammenhang wurden die hier beschriebenen Messungen nach folgendem Programm durchgeführt:

- 1) Intensitätsmessungen an Ag (100), da hier ein Vergleich mit den Ergebnissen anderer Autoren und damit eine Überprüfung des Meßverfahrens möglich ist.
- 2) Messungen an Ag (110) für eine Reihe von Strahlen und in dem für dynamische Rechnungen zugänglichen Energiebereich.
- 3) Messung eines Satzes von Intensitätswerten des 00-Strahls an Ag (110) zur Auswertung nach dem CMTA-Verfahren.

In den nächsten Abschnitten werden erst die Bedingungen dieser Messungen kurz beschrieben und die Intensitätsdaten zusammengestellt. Die Auswertung und Diskussion der Ergebnisse folgt in Kapitel 6.

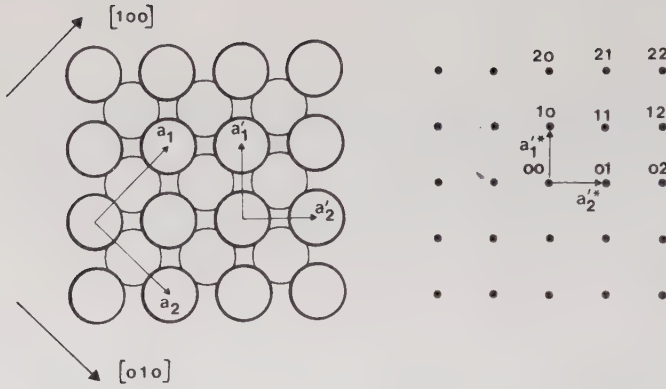


Abb. 12 Kristallgitter und reziprokes Gitter der Ag (100)-Fläche mit zweidimensionaler Indizierung



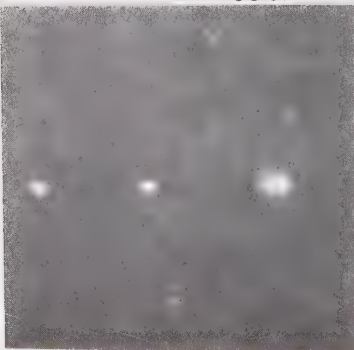
a

56 eV



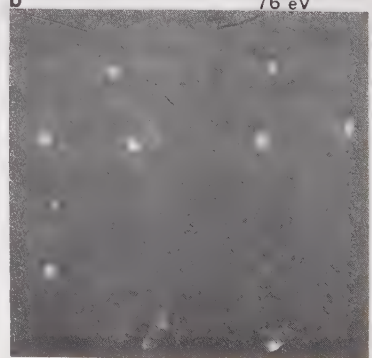
b

76 eV



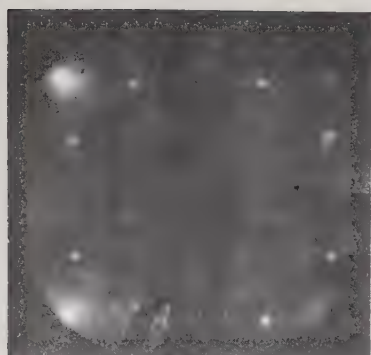
c Abb. 13 a-d

115 eV

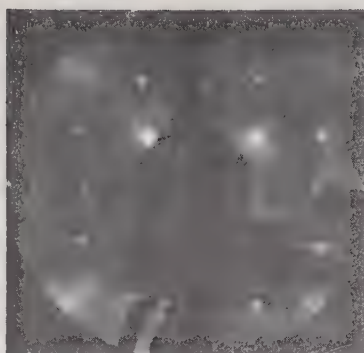


d

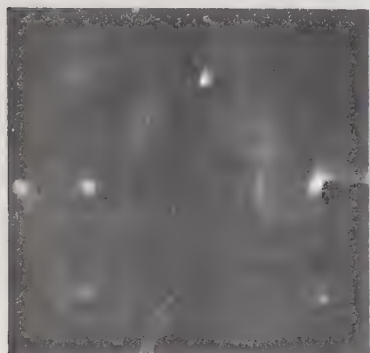
155 eV



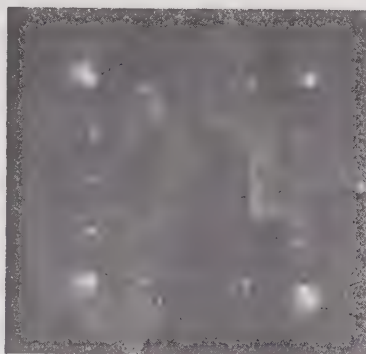
e 208 eV



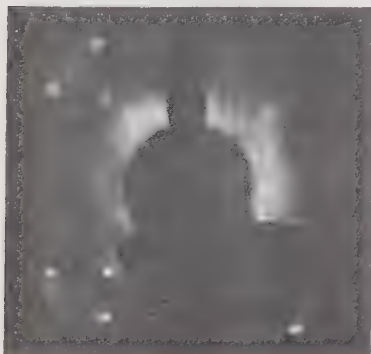
f 232 eV



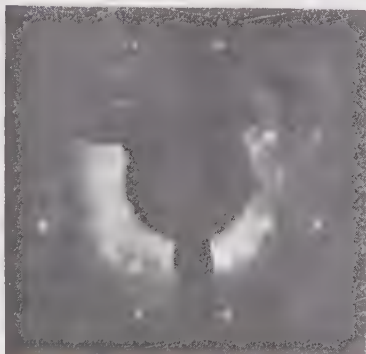
g 252 eV



h 298 eV



i 391 eV



k 430 eV

Abb. 13, e-k LEED-Reflexbilder der Ag (100)-Fläche bei senkrecht einfallendem Primärstrahl und verschiedenen Energien.

5.3 Untersuchungen an Ag (100)

Im Aufbaustadium der Apparatur waren mehrere Ni (110)-, Au (110)-, Co (10 $\bar{1}$ 0)- und Ag (100)-Flächen als Testkristalle auf einem Mehrfach-Kristallträger montiert.

Später konzentrierte sich aus den dargestellten Gründen das Interesse auf die Ag-Fläche und es wurden nacheinander mehrere Scheiben von etwa 6x6x2 mm³ Größe mit einer Genauigkeit von 0.5° geschnitten und elektropoliert.

Diese Flächen ergaben manchmal ohne weitere Präparation im Vakuum schon Andeutungen eines Beugungsbilds. Das Augerspektrum zeigte dabei oft noch ausgeprägte Verunreinigungen, meist vor allem durch Schwefel, der offenbar beim Ausheizen des Rezipienten ($T_{\text{Krist.}} = 300^{\circ}\text{C}$) an die Oberfläche diffundiert. Nach etwa 20 Zyklen von Ionenbeschuss und Tempern wurde bei gut vorbereiteten Kristallen der Zustand erreicht, daß Reflexbreiten und Untergrundhelligkeit am Ende der Temperungsphase einen stabilen Wert annahmen und auch nach verlängertem Tempern bis zu mehreren Stunden mit AES kein Schwefel mehr nachzuweisen war.

Die Ag (100)-Fläche kann ohne Gefahr der Zerstörung durch thermisches Ätzen über mehrere Stunden auf mindestens 500°C geheizt werden. Üblicherweise wurde aber beim Tempern eine Temperatur von 300°C nicht überschritten. In diesem an mehreren Proben reproduzierbaren Präparationszustand wurden die folgenden Messungen unternommen.

In Abb. 12 ist das Kristallgitter und das reziproke Gitter einer fcc-(100)-Fläche mit der bei LEED üblichen zweidimensionalen Indizierung und den Winkelparametern des Experiments wiedergegeben. Die eingetragenen Achsenrichtungen stimmen mit der Orientierung des Kristalls auf den Reflexbildern der Abb. 13

überein. Die Aufnahmen zeigen eine Auswahl von Beugungsbildern bei Energien von 50 bis 430 eV und senkrechtem Einfall des Primärstrahls." Da ein Teil des Leuchtschirms durch davorliegende Bauteile verdeckt wird, ist die vierzählige Symmetrie des Beugungsbilds nicht immer vollständig zu erkennen.

Durch Auswerten der Bragg-Gleichung findet man leicht, daß die Reflexe dem Grundgitter der (100)-Fläche entsprechen. Die Gitterkonstante stimmt im Rahmen der Genauigkeit der Winkelbestimmung mit dem Volumenwert für Silber überein. Regelmäßige Überstrukturen ließen sich auf den untersuchten Ag (100)-Flächen weder durch Sauerstoff (Angebot bis 5000 L) noch durch Schwefel (Bedeckungsgrad nach den ersten Temperungsphasen bis ≈ 0.5) erzeugen. Das deckt sich mit den Beobachtungen von Engelhardt [18] und Rovida [68].

5.3.1 Intensitätsmessungen an Ag (100)

Zur Überprüfung des Meßverfahrens und um Vergleichswerte für erste theoretische Intensitätsdaten von W. Moritz [73] zu gewinnen, wurden an der reinen Ag (100)-Fläche mehrere Intensitätsprofile aufgenommen. Da zu diesem Zeitpunkt die Einrichtungen für einen automatischen Meßbereich noch nicht fertiggestellt waren, mußte dabei das Verschieben des Faraday-Bechers und die Eingabe aller Meßwerte in einen Fernschreiber von Hand geschehen. Lange Meßzeiten (≈ 10 Stunden pro Kurve) und eine wegen der Eingabefehler langwierige Auswertung waren die Folge.

Nachdem im LEED-Experiment die Energie der am leichtesten veränderlichen unter den Beugungsparametern ist, werden Intensitätsdaten meist, wie auch hier, als Diagramme $I_{hk}(E) |_{\vartheta, \varphi}$ ge-

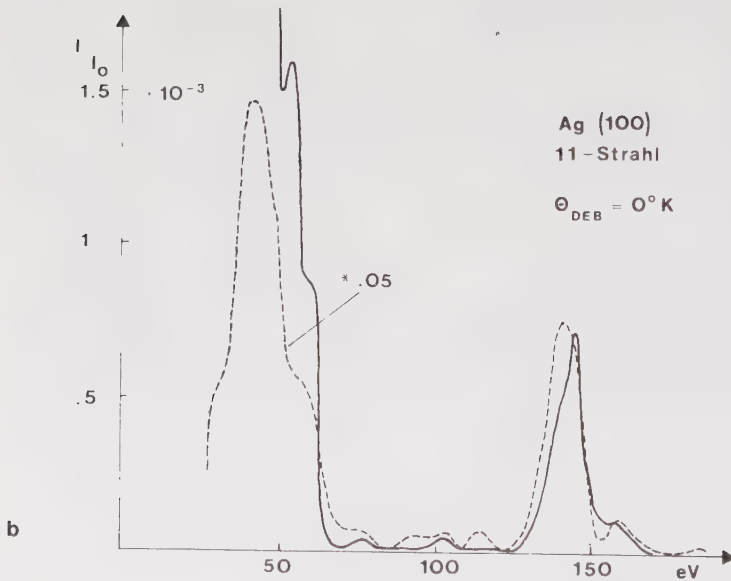
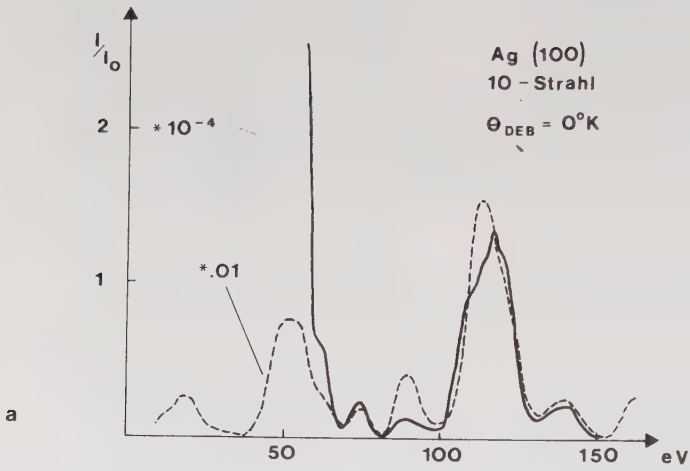


Abb. 14 a, b Vergleich zwischen experimentellen (—) und den theoretischen (----) Intensitätskurven an Ag (100). Die berechneten Werte sind um den von Moritz [73] angegebenen Faktor reduziert.

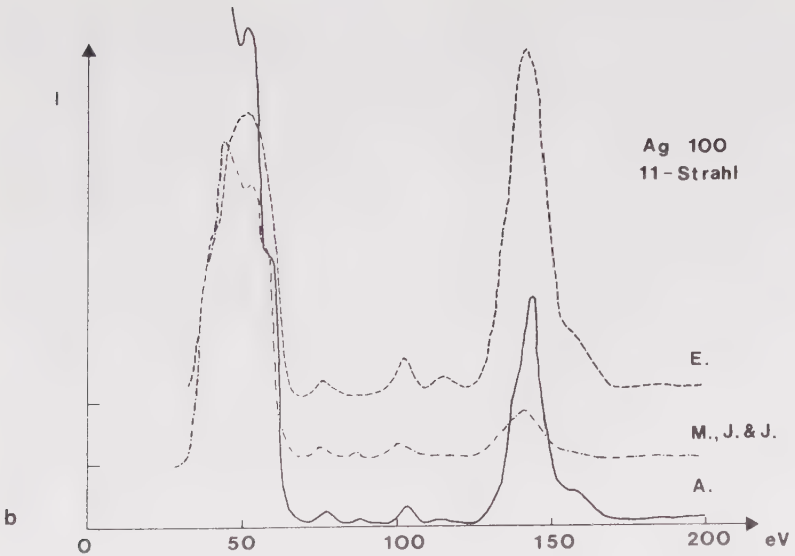
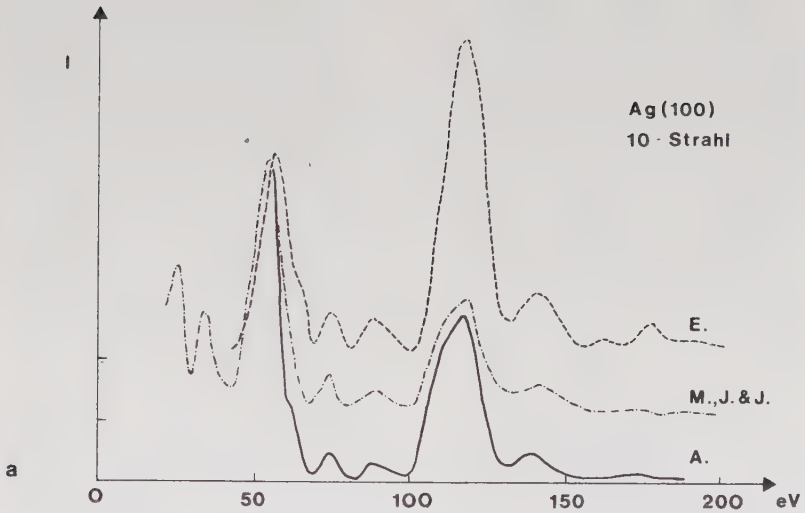


Abb. 15 a, b Vergleich von Intensitätskurven an Ag (100) mit den Ergebnissen von Jona [16] und von Engelhardt [18]. Die Messung (E) ist nicht um den Primärstrom korrigiert, dadurch werden die Intensitäten bei höheren Energien zu groß.

messen. Unter den möglichen Werten für θ und φ kommt den symmetrischen Beugungsgeometrien besondere Bedeutung zu. So läßt sich im Experiment allein durch visuellen Vergleich der Intensitäten symmetrisch gleichwertiger Reflexe die Symmetriebedingung, insbesondere der senkrechte Einfall des Primärstrahls auf etwa 0.5° genau bestimmen. Das ist, vor allem im Hinblick auf Ablenkungen durch Restmagnetfelder, wesentlich genauer als die Einstellung einer allgemeinen Geometrie nach den Skalen der Manipulatoren. Bei der Berechnung von Reflexintensitäten läßt sich außerdem durch Anwendung der Beugungssymmetrie die Rechenzeit merklich reduzieren.

Deshalb werden Intensitätsmessungen in der Regel zunächst für den senkrechten Einstrahlfall vorgenommen, der 00-Strahl, der dann mit dem Primärstrahl zusammenfällt, bei schrägem Einfall in einem Hauptazimuth.

Abb. 14 a, b zeigt zwei Beispiele für Intensitätsdiagramme $I(E)$ an der Ag (100)-Fläche (die Diskussion der eingezeichneten berechneten Intensitäten folgt in 6.1). Zu beiden Messungen gibt es vergleichbare publizierte Ergebnisse von Engelhardt [18] und von Juna et al. [16]. Die drei Kurven sind in Abb. 15 a, b zusammengestellt. Sie weichen, wenn man von Unterschieden durch teilweise fehlende Primärstrahlkorrektur absieht, kaum voneinander ab. Das läßt darauf schließen, daß einmal die Ag (100)-Fläche mit unterschiedlichen Verfahren gleichwertig präpariert werden kann, und daß andererseits auch das hier angewendete Meßverfahren sicher keine unerwarteten Fehlerquellen enthält.

Einer Anwendung auf die (110)-Fläche, von der zu dem Zeitpunkt noch keinerlei Intensitätsmessungen bekannt waren, stand daher nichts mehr im Wege.

5.4 Untersuchungen an Ag (110)

Während der Arbeiten an der Ag (100)-Fläche wurden mehrfach gleichzeitig auch schon Ag (110)-Proben auf den Kristallhalter gesetzt, teilweise unmittelbar neben den im Beugungszentrum liegenden Ag (100)-Kristall, so daß vergleichende AES- und LEED-Messungen allein durch eine geringe Verschiebung des Kristallhalters möglich waren.

Dabei stellte sich heraus, daß die beiden Flächen sich in ihrem Verhalten bei der Präparation im Vakuum deutlich unterscheiden. Die Ag (110)-Fläche ist erwartungsgemäß, da sie weniger dicht gepackt ist, auch wesentlich instabiler als die (100)-Fläche. Offenbar vor allem bei größerer Versetzungsichte, bei Verunreinigung der Oberfläche und während des Ionenbombardements neigt die (110)-Fläche schon bei Temperaturen ab 200°C dazu, ausgehend von Störstellen, nach dichter gepackten (111)-Flächen auszuheilen ('facettieren'). Dieses Verhalten wurde auch von Engelhardt [66] und von Rovida et al. [67] beobachtet. Es ist an zusätzlichen Reflexen im Beugungsbild, später auch als sichtbare Aufräuhung der ursprünglich spiegelnden Flächen zu erkennen.

Daher ist es nicht möglich, die Heiz- und Abtragungszyklen zur Beseitigung des Schwefels wie bei der (100)-Fläche durch einen kontinuierlichen Ionenbeschuß auf den geheizten Kristall zu ersetzen. Wegen der geringen Ausheiltemperatur ($\leq 250^{\circ}\text{C}$) dauert die Präparation länger und trotzdem erreichen die (110)-Flächen nicht die Qualität der (100)-Fläche. Eine merklich höhere Rest-Untergrundhelligkeit im LEED-Bild weist darauf hin, daß hier ein gewisser Anteil von fehlgeordneten Bereichen auch nach sorgfältiger Präparation bestehen bleibt.

Die Folge von Reflexbildern (Abb. 17) der reinen (110)-Fläche, aufgenommen bei senkrechtem Einfall des Primärstrahls zeigt die

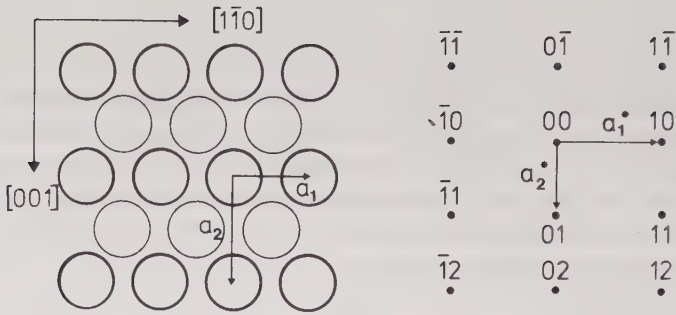


Abb. 16 Kristallgitter und reziprokes Gitter der Ag (110)-Fläche mit zweidimensionaler Indizierung



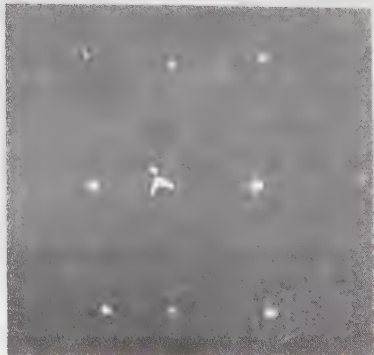
a 50 eV



b 85 eV

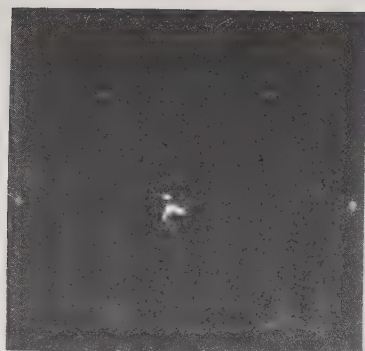


c 114 eV



d 122 eV

Abb. 17, a-d



e

140 eV



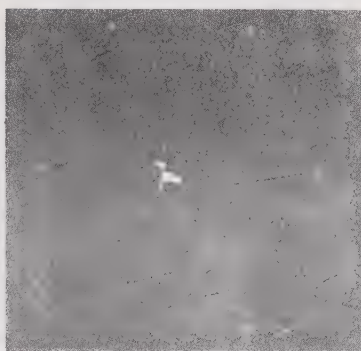
f

172 eV



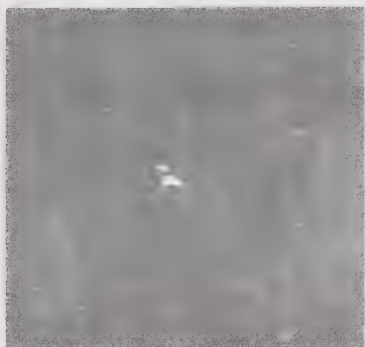
g

187 eV



h

198 eV



i

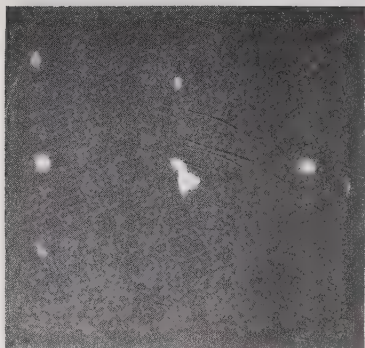
250 eV



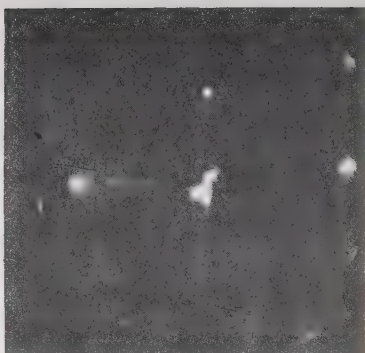
k

420 eV

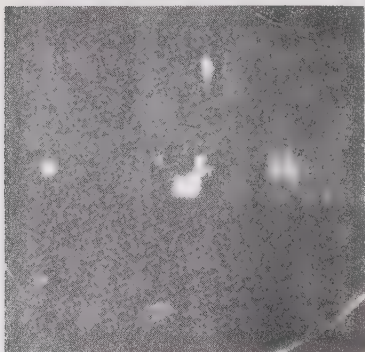
Abb. 17 e-k, LEED-Reflexbilder der Ag (110)-Fläche bei senkrecht einfallendem Primärstrahl und verschiedenen Energien.



a



b



c



d

Abb. 18 a-d Sauerstoff-Überstruktur auf Ag (110), $E = 50$ eV

- a) Zu Beginn der Sauerstoffadsorption zeigen sich diffuse Streifen in 110-Richtung (< 100 L). Sie entsprechen einer ungeordneten Anlagerung von O in den Gräben der (110)-Fläche.
- b) Teilweise Ordnung zu einer (3x1)-Überstruktur bei ≈ 300 L
- c) (2x1)-Überstruktur, mit der auch von Engelhardt [18] beschriebenen Aufspaltung der $(h+1/2, k)$ -Reflexe, ≈ 1000 L.
- d) nach sehr großem Sauerstoffangebot (> 3000 L) wurde eine (1x2)-Überstruktur beobachtet ($E = 60$ eV, schräger Einfall)

Grundstruktur des reziproken Gitters (im Gegensatz zu der (2x1)-Überstruktur der reinen Au (110)-Fläche [10]). Auch durch den bei den ersten Temperungszyklen reichlich abgeschiedenen Schwefel entstanden nie Überstrukturen, während etwa bei Tellur-verunreinigten Proben eine (2x2)-Überstruktur beobachtet wurde [66].

5.4.1 Sauerstoff-Überstrukturen an Ag (110)

Es wurden einige Anstrengungen unternommen, die inzwischen mehrfach beschriebenen Sauerstoff-Überstrukturen auch an den hier untersuchten Proben zu reproduzieren. Denn die mit dem höchsten Bedeckungsgrad verbundene Endstufe dieser Serie von Überstrukturen, eine verhältnismäßig stabile (2x1)-Struktur, ist möglicherweise als Objekt für eine genauere Abstandsbestimmung der adsorbierten Atome zur Unterlage geeignet. Bisher wurde in einem Ionenstreuexperiment [65] nur ein oberer und unterer Grenzwert für diesen Abstand gefunden.

Leider gelang es in dieser Arbeit nur, die ersten Stufen der sehr langsam verlaufenden O_2 -Adsorption, bis zu einem O_2 -Angebot von etwa 1000 L, zu erzeugen (vgl. Abb. 18). Denn bei O_2 -Drücken von $1 \cdot 10^{-7}$ - $5 \cdot 10^{-6}$ Torr begann aus der Ionengetterpumpe, die hier nicht durch ein Ventil gegen den Rezipienten abgeschirmt werden kann, Argon und CO zu desorbieren, das offenbar durch Verbindung mit dem atomar adsorbierten O an der Oberfläche eine weitere geordnete Sauerstoff-Adsorption verhinderte [74]. Da zudem die Getterpumpe nach solchen Gas-einlaßperioden häufig Passivierungserscheinungen zeigte, mußten die Versuche in dieser Richtung vorläufig abgebrochen werden.

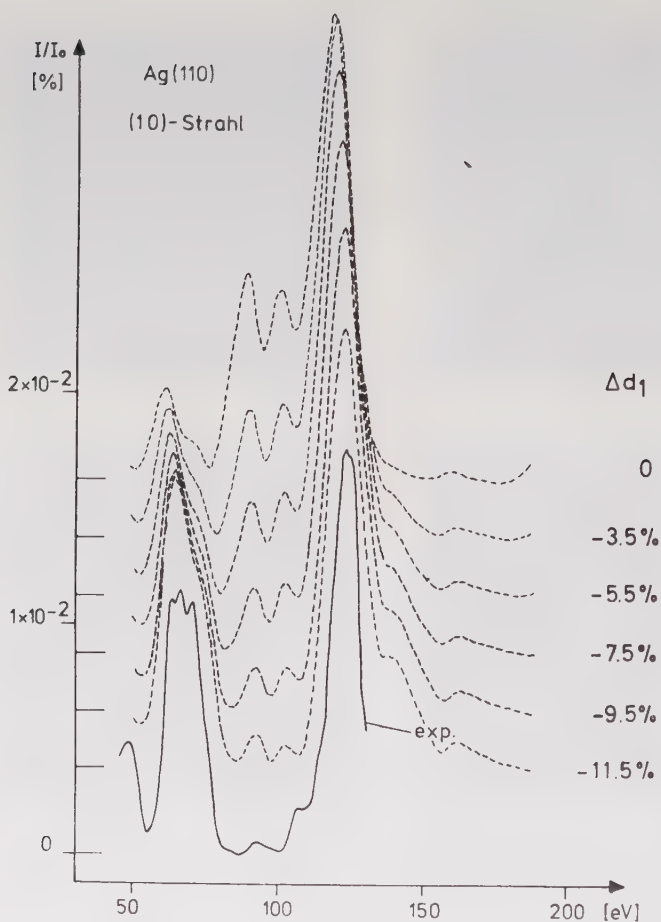


Abb. 19 In diesem und den folgenden Diagrammen (Abb. 20 - 24) sind jeweils experimentelle Intensitätskurven (—), die durch Entfaltung von Profilmessungen gewonnen wurden und theoretische Intensitäten (---), versehen mit einem Faktor 0.05, angetragen, die von W. Moritz [73] für verschiedene Werte Δd_1 der Kontraktion in der Kristalloberfläche berechnet wurden.

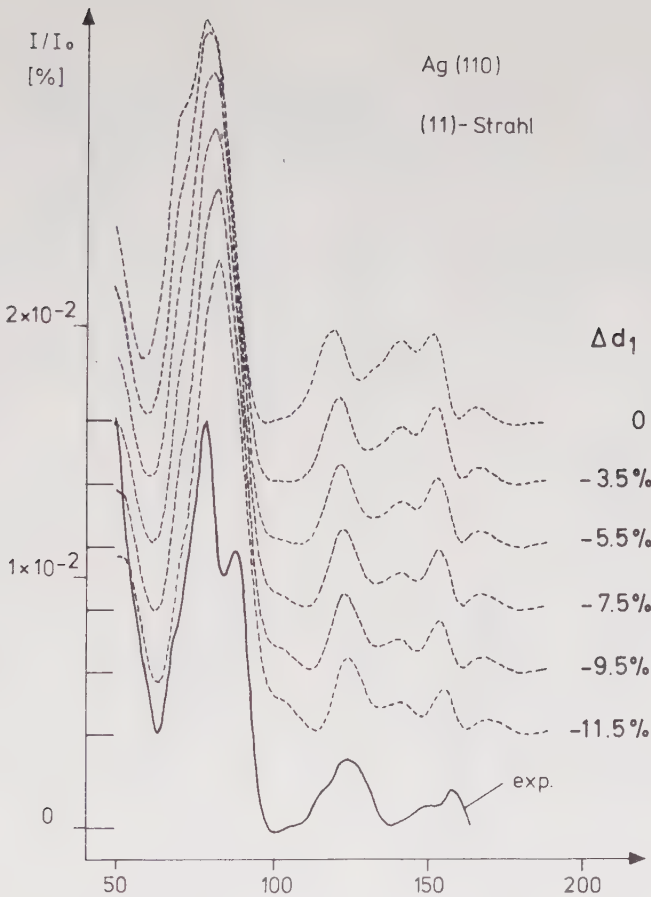


Abb. 20 Erläuterung bei Abb. 19

5.4.2 Intensitätsmessungen an Ag (110)

Für die niedrigstindizierten Reflexe der (110)-Fläche wurden bei senkrecht einfallendem Primärstrahl Intensitätskurven $I_{hk}(E)$ gemessen, und zwar etwa ab der Energie, bei der die

Reflexe einen Austrittswinkel von $\vartheta = 20^\circ$ erreichen und damit für das Faraday-System gut zugänglich werden, in Schritten von 2 eV bis ≤ 200 eV. Diese obere Grenze ergibt sich aus der vertretbaren Rechenzeit für theoretische Vergleichswerte, die ungefähr mit E^2 zunimmt. Der (01)-Strahl wurde nicht vermessen, da er nur bei sehr niedrigen Energien, wo die Messungen besonders ungenau ausfallen, mit dem Faraday-System erreichbar ist.

Mit Hilfe der beschriebenen Halbautomatik dauerte die Messung der Intensitätswerte eines Strahls (sie umfaßt etwa 3000 Be-

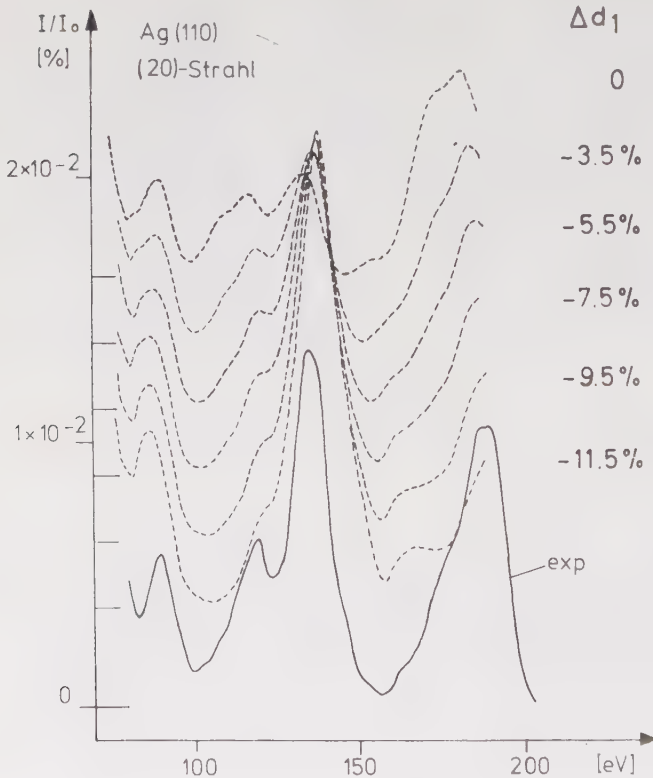


Abb. 21, Erläuterung bei Abb. 19

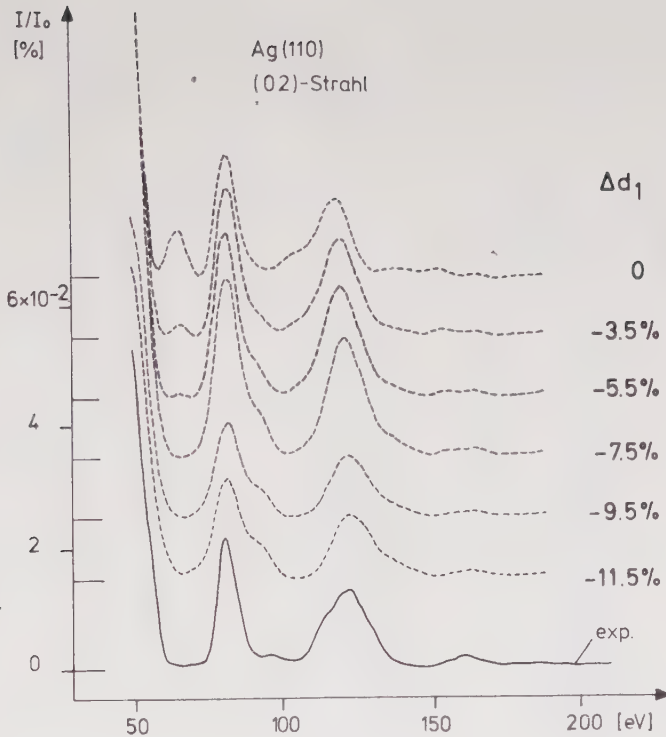


Abb. 22, Erläuterung bei Abb. 19

wegungen des Faraday-Behchers und die Übernahme von 4000 Meßwerten) ca. 4 Stunden, die Entfaltung der Reflexprofile erfordert weitere 2 Stunden Rechenzeit.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind, zusammen mit Rechenwerten von W. Moritz [73] in den Abb. 19 - 24 wiedergegeben, die Interpretation folgt in Kapitel 6.

Zum Vergleich steht hier nur eine einzige Meßkurve von Rovida et al. [68] für den (10)-Strahl zur Verfügung (Abb. 25). Es zeigt sich, daß die eigene Messung (A_4) einige kleinere Strukturen deutlicher auflöst, im übrigen aber den Kurvenverlauf von (R&P) reproduziert.

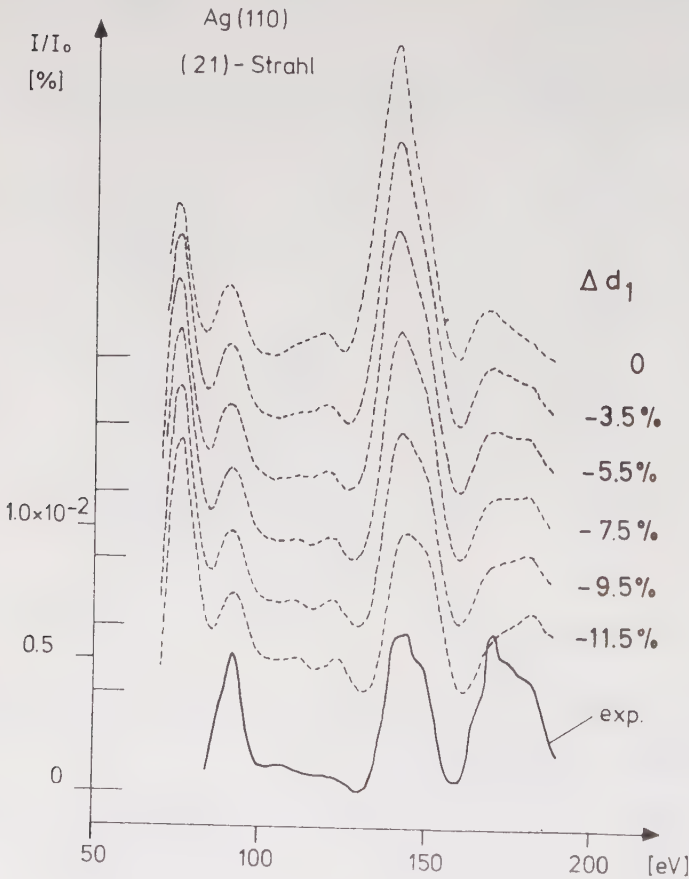


Abb. 23, Erläuterung bei Abb. 19

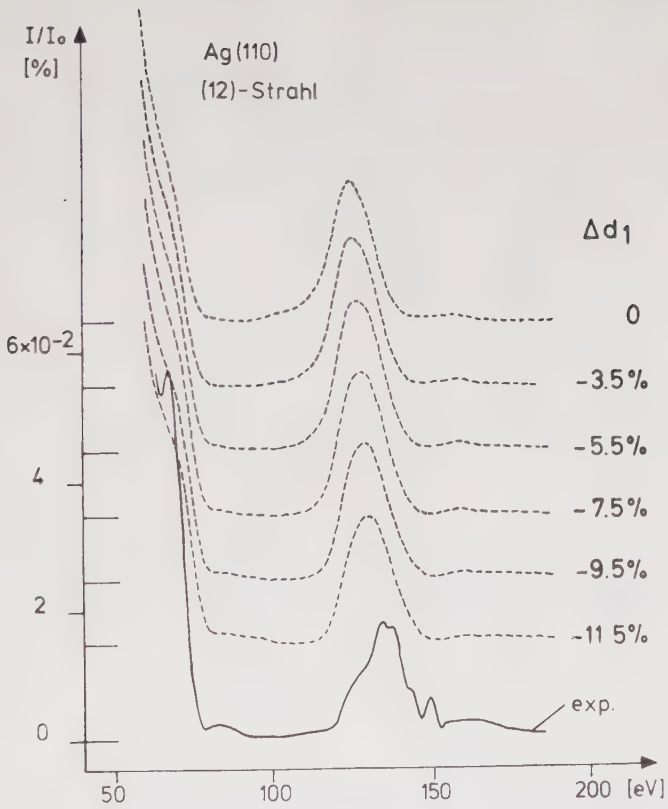


Abb. 24, Erläuterung bei Abb. 19

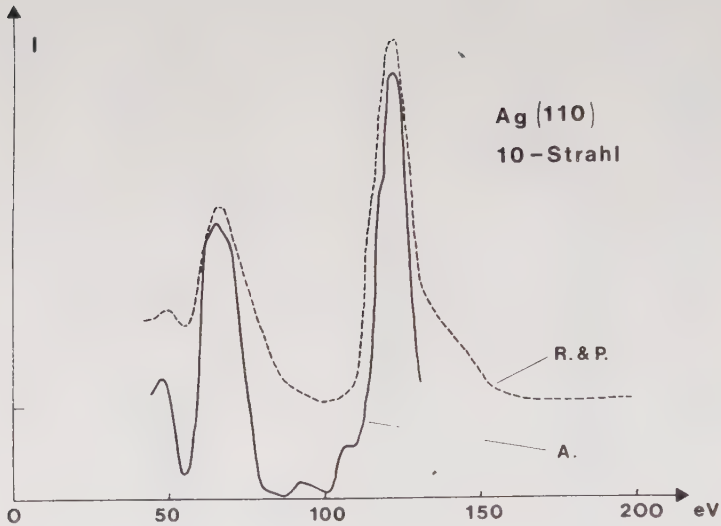


Abb. 25 Vergleich zwischen einer eigenen (A.) und der einzigen weiteren publizierten Intensitätskurve (Rovida & Pratesi [68]) an Ag (110), dem 10-Strahl. Die Kurve (R&P) wurde mit einem Fleckphotometer und ohne Korrektur für den Primärstrom ermittelt

5.5 Messungen am OO-Strahl der (110)-Fläche

Obwohl Messungen am OO-Strahl wegen seiner festen, nicht von der Energie abhängigen Richtung verhältnismäßig einfach durchzuführen sind, hätte die Messung einer mittelungsfähigen Anzahl von Intensitätskurven nach dem bisher geübten Verfahren über die Reflexprofile zu viel Aufwand bedeutet. Deshalb wurden die OO-Strahlintensitäten mit einem Faraday-Becher größerer Eintrittsöffnung gemessen, die einen Großteil der Reflexintensität

aufnehmen kann. Die Meßwerte sind hier also Peak- bzw. in guter Näherung Integralintensitäten, bei der anschließenden Datenverarbeitung entfällt die Entfaltungs- und Integrationsprozedur.

Der Vergleich zwischen OO-Strahl-Intensitäten, die in großem zeitlichem Abstand, nach dem Profil-, und solchen, die nach diesem Integralverfahren gemessen wurden, zeigt (Abb. 26), daß die Übereinstimmung zwischen beiden mehr durch die beschränkte Reproduzierbarkeit des Einfallswinkels als durch die Unterschiede in der Meßtechnik begrenzt wird.

Die Übereinstimmung zwischen theoretischen und gemessenen Intensitäten ist, wie das Beispiel in Abb. 27 zeigt, offenbar weniger gut als bei den Messungen mit senkrechtem Primärstrahl. Ein Grund dafür ist sicher die geringe experimentelle Genauigkeit der Winkel bei dieser Beugungsgeometrie. Vor allem aber wirken sich bei flacheren Einstrahlwinkeln Baufehler an der Oberfläche immer stärker aus. Neben dem erhöhten Rechenzeitbedarf für niedrigere Beugungssymmetrie hat dies zur allgemeinen Beschränkung auf den senkrechten Einstrahlfall geführt.

Zur Auswertung nach dem Mittelungsverfahren wurden bei Azimutwinkeln $\varphi = 0^\circ, 10^\circ, 20^\circ$, und Einfallswinkeln $74^\circ \geq \vartheta \geq 30^\circ$ in Schritten von 2° jeweils Intensitätskurven $I_{00}(E)$ für $20 \leq E \leq 700$ eV gemessen, bis 200 eV in 2-Volt-, darüber in 4-Volt-Schritten, insgesamt 69 Diagramme, die 15 000 Intensitätswerte enthalten. Jede Meßkurve erforderte etwa 3 Stunden Meßzeit. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Abb. 28 - 32, jeweils zweifach, dargestellt: als Diagramme $I(E)$ und $\log(I(S/S_0))$.

Da im Lauf der Messungen bei $\varphi = 20^\circ$ Defekte an mehreren Stellen des Meßsystems eintraten, die reproduzierbare Messungen bald völlig unmöglich machten und deren Behebung umfangreiche Reparaturen erforderte, wurde die Meßreihe hier abgebrochen. Der

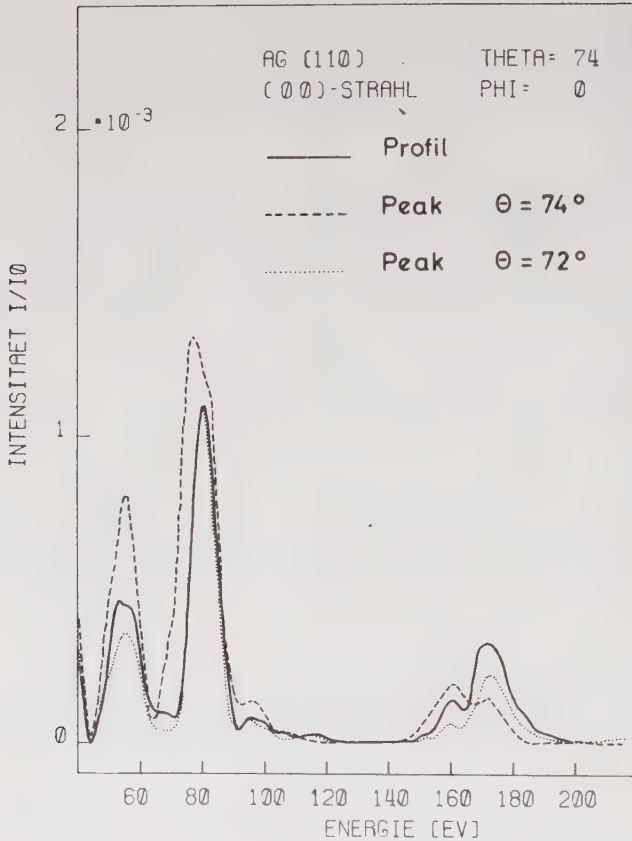


Abb. 26 Vergleich zwischen Intensitätskurven des 00-Strahls, die sich aus der Entfaltung und Integration von Profilmessungen bzw. aus Messungen der Peakintensität mit vergrößerter Detektoröffnung ergeben. Während zwischen den beiden Messungen bei 74° merkliche Unterschiede in den Lagen und Intensitäten einiger Peaks auftreten, ist die Übereinstimmung mit der Messung bei 72° in allen Details befriedigend. Dies bestätigt die frühere Abschätzung der Genauigkeit, mit der Einfallswinkel reproduziert werden können.

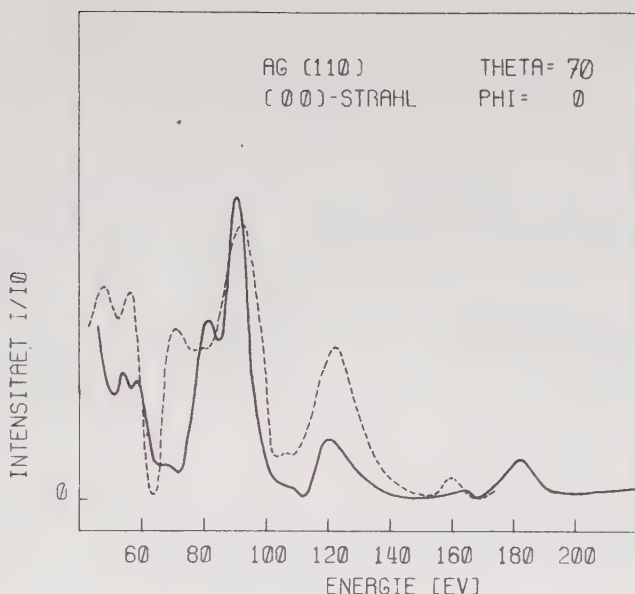


Abb. 27 Vergleich zwischen experimentellen (—) und theoretischen (----) Intensitätskurven für den OO-Strahl an Ag (110), bei schrägem Einfall des Primärstrahls in einem Hauptazimuth.

Satz der gemittelten Intensitäten erstreckt sich also nicht gleichmäßig über den gesamten symmetrisch unterscheidbaren Bereich $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$ der (110)-Fläche. Nachdem aber aus den Auswertungen anderer Autoren deutlich geworden war, daß die Mittelung über φ wesentlich weniger wirksam als diejenige über ϑ ist [44, 45], und die Gesamtzahl der gemessenen Kurven für eine Auswertung ausreichend erschien, wurde auf weitere Messungen unter diesen Umständen vorläufig verzichtet.

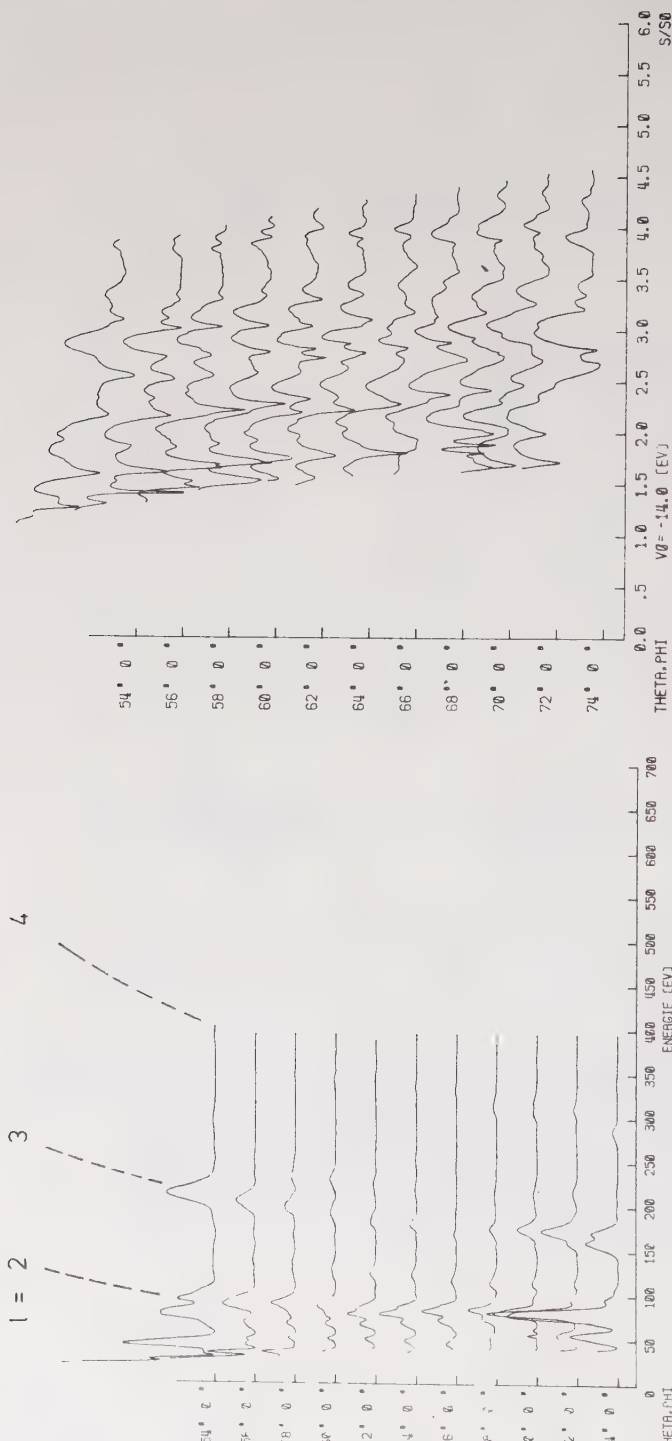


Abb. 20, a, b Korrigierte Intensitäten des OO-Strahls an Ag (110), gemessen für $74^{\circ} 0' 34''$ und verschiedene Azimutwinkel.

- a) linear angetragen über der Energie, die Lagen der Braggreflexe (001) sind angedeutet.
- b) logarithmisch über der reziproken Koordinate S/S angetragen, die Häufung der Intensität über den ganzzahligen Werten 0 ist deutlich erkennbar.

1 = 2 3 4

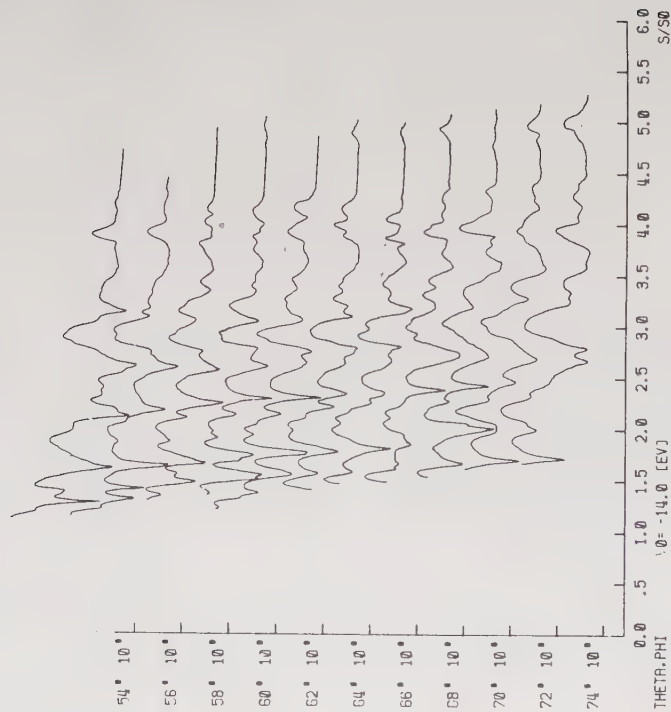
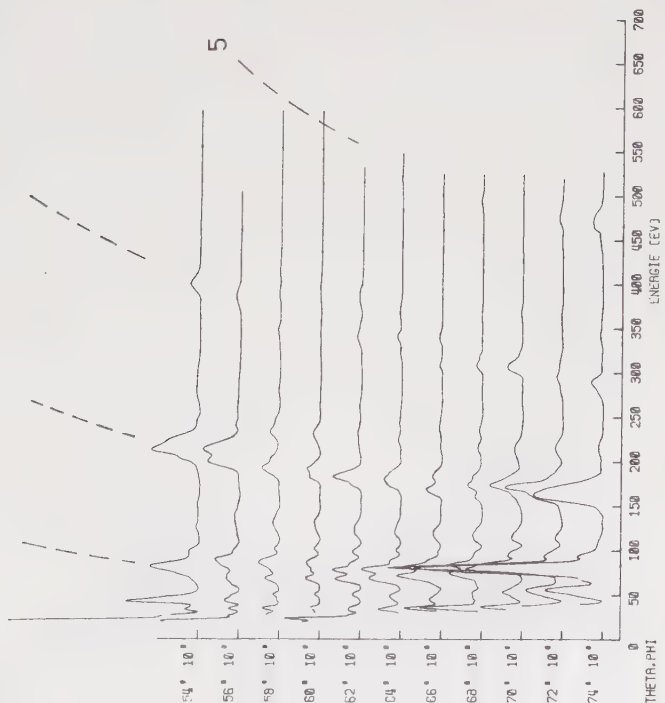


Abb. 29, a, b, Erläuterung bei Abb. 28

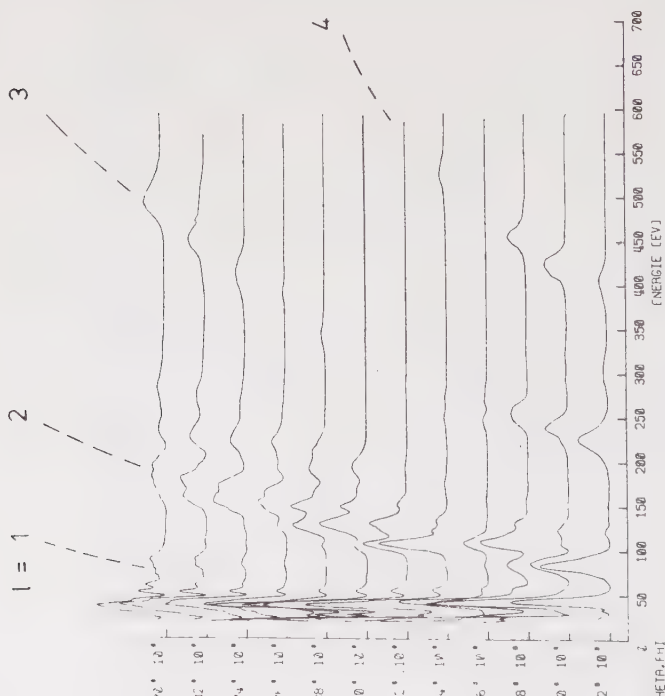
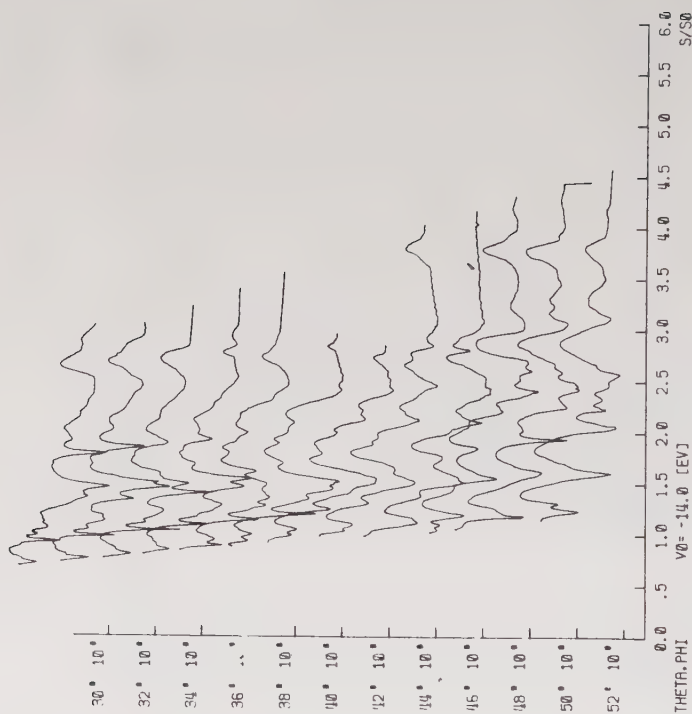


Abb. 30, a, b, Erläuterung bei Abb. 28

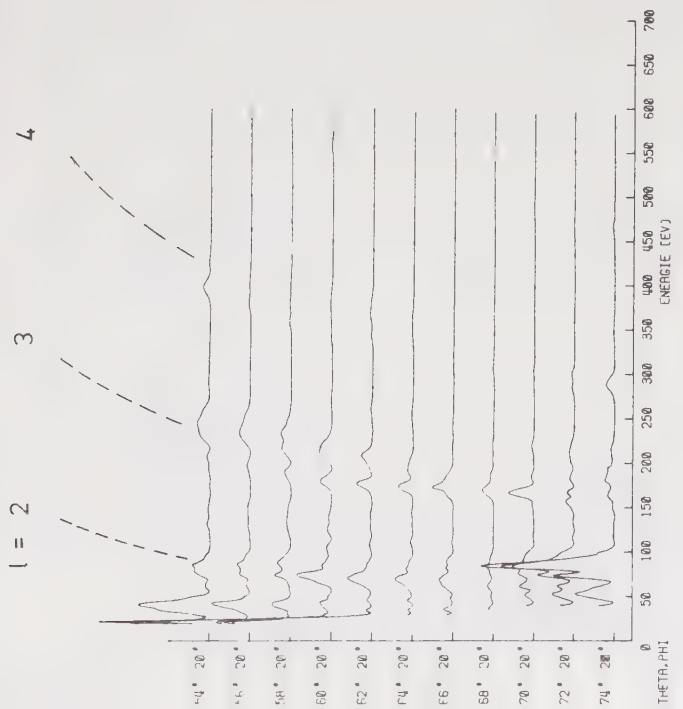
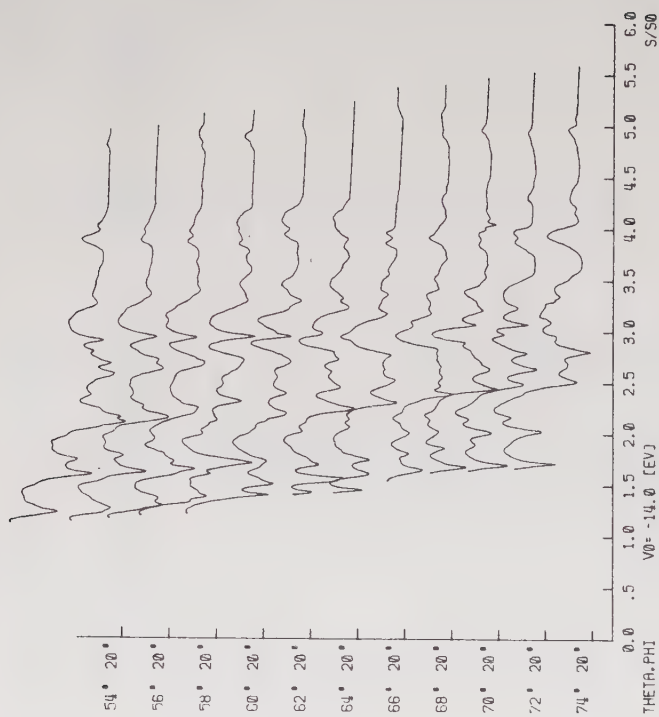


Abb. 31 a, b, Erläuterung bei Abb. 28



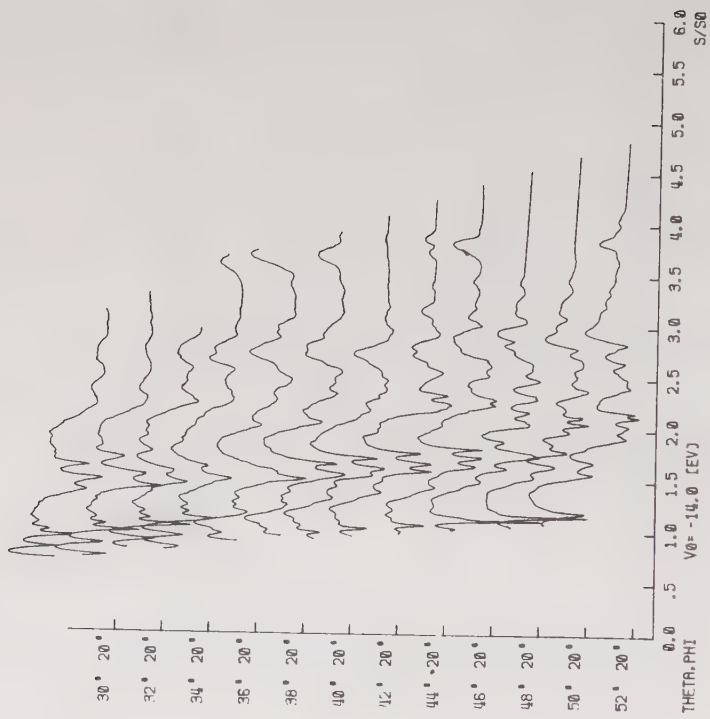
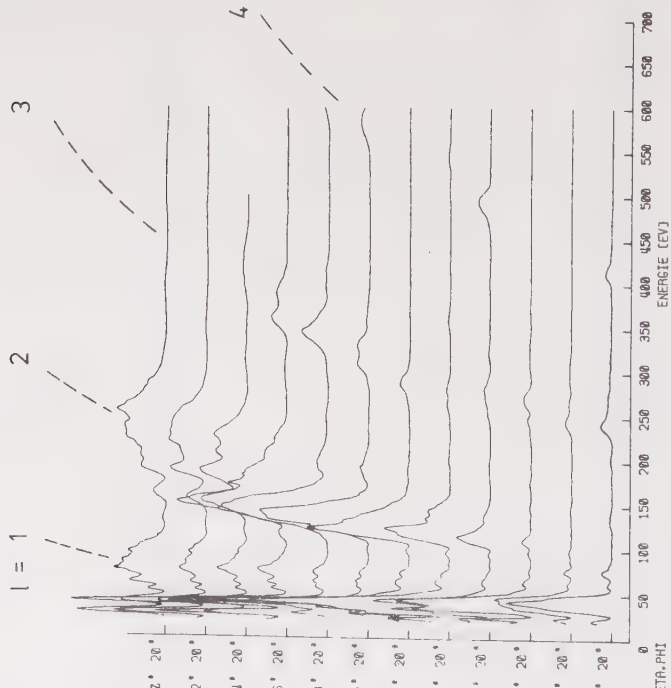


Abb. 32 a, b, Erläuterung bei Abb. 28

6. AUSWERTUNG UND DISKUSSION DER MESSERGEBNISSE

6.1 Die Intensitätsdiagramme der Ag (100)-Fläche

Für eine quantitative Auswertung der Meßkurven an Ag (100) stand zu diesem Zeitpunkt das Rechenprogramm einer dynamischen Theorie von W. Moritz [73] in einer vorläufigen Form zur Verfügung. Darin werden Vielfachstreuintensitäten in der Näherung des starren Kristallgitters ($O^{\circ}K$) und ohne Variationsmöglichkeit für Netzebenenabstände an der Oberfläche berechnet.

Mit der unveränderten Geometrie des Kristallinneren und geeigneten Streuparametern (inneres Potential, Absorption) ergeben sich damit die in Abb. 14 a, b gestrichelt eingezeichneten Intensitätskurven. Die Näherung des starren Gitters bedingt dabei für höhere Energien zu große Intensitäten. Davon abgesehen wird aber aus den Diagrammen deutlich, daß Theorie und Experiment in den wesentlichen Strukturen der Intensitätskurven, jedenfalls nach den bei LEED üblichen Maßstäben, übereinstimmen. Im Rahmen der Genauigkeit des Verfahrens kann dies als eine Bestätigung des Strukturmodells, des Rechenverfahrens und der Meßmethode angesehen werden.

Einige Gesichtspunkte für die quantitative Beurteilung der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment bei LEED werden im folgenden, ausgehend von diesem ersten Beispiel, etwas näher erörtert.

6.2 Die Frage des quantitativen Vergleichs zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen

Bei der Gegenüberstellung von theoretischen und experimentellen Intensitätswerten fällt zunächst auf, daß die Rechenwerte für

I_{hk}/I_0 allgemein mehr als eine Größenordnung über den Meßwerten liegen (bei den Reflexen in Abb. 14 beträgt der Faktor etwa 20, Marcus und Jepsen [70] geben bei Ag (100) einen Faktor 15 an). Dieser Unterschied hat im wesentlichen drei Gründe:

Zum einen wird wie für die meisten Intensitätsrechnungen auch hier der Übergang zwischen dem Kristall- und dem Vakuumpotential an der Oberfläche durch eine Stufe angenähert, der damit verbundene energie- und winkelabhängige Reflexionskoeffizient für durchlaufende Elektronen wird aber vernachlässigt.

Daneben bleibt in den Rechnungen die Möglichkeit unberücksichtigt, daß Elektronen beim Durchtritt durch die Grenzschicht durch Coulomb-Wechselwirkung mit dem Elektronengas des Kristalls Oberflächenplasmonen anregen [75, 76]. Nach Abschätzungen von Quinn [77] und Duke [49] beträgt die Wahrscheinlichkeit dafür bei LEED-Bedingungen bis zu 80% bei jedem Durchgang durch die Oberfläche.

Schließlich erscheint, abhängig vom Ordnungsgrad der Oberfläche, ein Teil der Primärintensität durch elastische, inkohärente Streuung im diffusen Untergrund und geht so für die meßbare gebeugte Intensität verloren.

Es gibt inzwischen Ansätze, durch empirisch gewählte Potentiale den Übergang zwischen Vakuum und Kristallinnerem realistischer zu beschreiben [43, 78]. Auch eine Berücksichtigung der Plasmonenanregungen durch die Wahl einer zusätzlichen, auf den unmittelbaren Oberflächenbereich beschränkten Adsorption [79] ist versucht worden. Über den Anteil der inkohärenten Streuung bestehen allerdings bisher kaum Vorstellungen, Messungen des elastischen Untergrunds fehlen völlig.

Die Unsicherheit über den Wert des Anpassungsfaktors und seine Abhängigkeit von Energie und Einfallswinkel läßt quantitative

Aussagen über den Grad der Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, im Sinn etwa des R-Faktors in der Röntgen-Strukturanalyse, noch wenig sinnvoll erscheinen. Hinzu kommt, daß echte Verfeinerungsrechnungen, mit Variation aller oder auch nur eines Teils der Struktur- und Streuparameter mit dynamischen Theorien wegen des Rechenaufwands bisher nicht versucht wurden.

Soweit überhaupt, wird bei LEED-Rechnungen meist nur jeweils ein Parameter in wenigen, deutlichen Schritten variiert. Unter den verschiedenen Ergebnissen geschieht dann die Auswahl der besten Übereinstimmung soz. durch 'Inspektion', also durch einen qualitativen Vergleich von Peaklagen und Peakhöhenverhältnissen, nachdem theoretische und experimentelle Kurven durch einen festen Faktor angepaßt wurden.

6.3 Die Intensitätsdiagramme der Ag (110)-Fläche

Die Ergebnisse der Abb. 19 und 24 liefern Beispiele für die mit einer realistischen dynamischen Theorie [73] erzielbare Übereinstimmung mit Messungen an der Ag (110)-Fläche. Die Theorie berücksichtigt hier auch die thermischen Schwingungen der Gitteratome, als Debye-Temperatur wird dabei ein einheitlicher Effektivwert von 220 K gewählt. Mit einem festen Faktor 0.05 lassen sich, bei allen Strahlen gleichmäßig, die Rechenwerte an das Intensitätsniveau der Messungen anpassen. Die theoretischen Werte reproduzieren im allgemeinen die Struktur der Meßkurven in allen Merkmalen, nur vereinzelt treten qualitativ ausgeprägte Abweichungen auf, wie etwa beim (11)-Strahl, Abb. 20, für die Schulter bei 85 eV. Die Peaklagen stimmen meist auf 2 - 5 eV überein, die Peakhöhenverhältnisse werden im wesentlichen richtig wiedergegeben.

Im Hinblick auf die erwartete Relaxation an der (110)-Fläche wurden die Intensitätsrechnungen für eine Reihe von Werten für den obersten Schichtabstand wiederholt. Einige derartige Ergebnisse für verschiedene Kontraktionen sind, jeweils neben den Rechnungen für das unverzerrte Gitter, in den Abb. 19 bis 24 eingetragen.

Die Variation dieses einen Gitterparameters über einen Bereich von insgesamt $0.15 \text{ \AA}$ erzeugt z.T. sehr deutliche Veränderungen in den Diagrammen (vgl. z.B. beim (20)-Strahl, Abb. 21, das Intensitätsverhältnis der Peaks bei 120 und 140 eV, beim (02)-Strahl, Abb. 22, den Peak bei 70 eV). Die Lagen der Hauptpeaks in allen Diagrammen verschieben sich mit wachsender Gitterkontraktion zu höheren Energien, wie es für Bragg-Reflexe erwartet werden müßte.

Aus dem Vergleich sämtlicher Rechenwerte mit den Messungen wird aber deutlich, daß trotz dieser ausgeprägten Reaktion der wahrscheinlichste Wert des variierten Parameters aus den angeführten Ergebnissen nur ungenau abgelesen werden kann. Zwar weisen verschiedene Diagramme (Abb. 19, 21, 22) auf eine mögliche Kontraktion von mindestens 5% hin, bei anderen Diagrammen ist aber der Grad der Übereinstimmung über den ganzen Variationsbereich hinweg neutral (Abb. 20, 23, 24). Im Hinblick auf das allgemein beschränkte Maß an Deckung zwischen Theorie und Experiment dürfte hier auch eine quantitative Analyse der Abweichungen kaum zu einem genaueren Ergebnis führen. Dazu ist offenbar die Messung und Auswertung einer wesentlich größeren Menge von Intensitätsdaten notwendig. Dies gilt also in gleicher Weise für eine dynamische wie für eine quasikinematische Auswertung.

6.4 Kinematische Berechnung der OO-Strahl-Intensität

Der Ausdruck für die rückgestreute Intensität im OO-Strahl ergibt sich nach der kinematischen Theorie sehr einfach. Sei

$$(6.1) \quad \phi_0(r) \sim e^{i \underline{k}_0 \cdot \underline{r}}$$

die einfallende ebene Welle. Dabei ist $\underline{k}_0^2 = \underline{k}_{0\parallel}^2 + \underline{k}_{0\perp}^2 = E$ (im atomaren Maßsystem $e = m = \hbar = 1$, Energie E des Elektrons gemessen in Rydberg-Einheiten $1 \text{ Rydberg} = 13.6055 \text{ eV}$, Längen in Bohr-Radien $1 \text{ a.u.} = 0.5292 \text{ \AA}$).

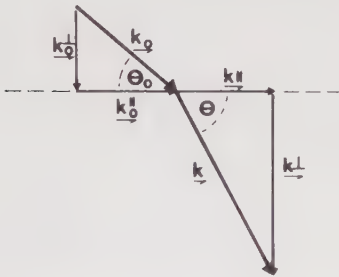


Abb. 33

Bezeichnung der Wellenvektoren außerhalb und innerhalb des Kristalls.

Diese Welle hat innerhalb des Kristalls die Form

$$(6.2) \quad \phi(r) \sim e^{i \underline{k} \cdot \underline{r}} \quad \text{mit}$$

$$(6.3) \quad \underline{k}^2 = \underline{k}_{\parallel}^2 + \underline{k}_{\perp}^2 = E - V_0; \quad \underline{k}_{\parallel} = \underline{k}_{0\parallel} = E \cdot \cos^2 \vartheta$$

$$(6.4) \quad \underline{k}_{\perp} = k_1 + i k_2 = [E \cdot \sin^2 \vartheta - V_0]^{1/2}$$

$V_0 = V_R + V_I$ ist das komplexe innere ('optische') Potential des Kristalls. Beschreibt man das Oberflächengitter des Kristalls als Schar von identischen Netzebenen mit einatomiger Elementarzelle und Abständen d_1 , so ergibt sich für die Streuung an der n -ten Schicht

$$(6.5) \quad \phi'_{n,k}(\underline{r}) \sim B_n(\underline{k}, \underline{k}') e^{i\underline{k} \cdot \underline{c}_n} \cdot e^{i\underline{k}' \cdot (\underline{r} - \underline{c}_n)} = \\ = e^{i(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{c}_n} B_n(\underline{k}, \underline{k}') e^{i\underline{k}' \cdot \underline{r}}$$

Dabei ist $\underline{c}_n = \frac{\underline{d}^\infty}{2} + \sum_{i=1}^n \underline{d}_i$, d.h. der Einsatzpunkt des inneren

Potentials und damit der Absorption wird einen halben Netzebenen-
abstand über die oberste Atomlage gelegt. Für die aus allen
Schichten rückgestreute Intensität erhält man nach Gleichung
(6.5)

$$(6.6) \quad I(\underline{k}, \underline{k}') \sim \left| \sum_n e^{i(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{c}_n} \cdot B_n(\underline{k}, \underline{k}') \right|^2$$

Der Term $B_n(\underline{k}, \underline{k}')$ hat die Form

$$(6.7) \quad B_n(\underline{k}, \underline{k}') = \delta(\underline{k}'_{\parallel}, \underline{k}_{\parallel} + \underline{g}) f(\underline{k}, \underline{k}') e^{-M_n} \quad \text{mit}$$

$$(6.8) \quad f(\underline{k}, \underline{k}') = - \frac{2\pi i}{|\underline{k}|} \left\{ \sum_l (2l+1) \sin \delta_l e^{i\delta_l} P_l \left(\frac{\underline{k} \cdot \underline{k}'}{|\underline{k}| |\underline{k}'|} \right) \right\}$$

$$(6.9) \quad M_n = \frac{3}{2} \frac{(\underline{k} - \underline{k}')^2}{m k_B \Theta_n} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_n} \right)^2 \int_0^{\frac{\Theta_n}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\}$$

In (6.7) beschreibt der erste Ausdruck die zweidimensionale
Laue-Funktion [36] des ebenen Gitters mit reziproken Gittervek-
toren $\underline{g}$, $|f(\underline{k}, \underline{k}')|^2$ ist der differentielle Wirkungsquerschnitt
für die Streuung am einzelnen Atom, der sich nach Gleichung
(6.8) aus den Streuphasen δ_l des Atompotentials ableitet [80].
 M_n ist der Debye-Waller-Faktor, durch den nach der Debye'schen
Theorie der Gitterschwingungen die Temperaturabhängigkeit der
Streuamplitude beschrieben wird [81].

In Gleichung (6.6) ist die gestreute Intensität als differen-
tieller Streuquerschnitt ausgedrückt. Dieser muß zum Vergleich

mit gemessenen Intensitäten über die Detektoröffnung integriert werden. Die Integration ergibt den Lorentz-Faktor. Für die Beugung am zweidimensionalen Gitter ist er $\sim k^{-2} |56|$.

Damit ergibt sich speziell für die Intensität des OO-Strahls

$$(6.9) \quad I_{OO}(E, \vartheta) = \left| \frac{f(\vartheta', E')}{E - V_R} \right|^2 \left| \sum_n e^{i(\underline{k} - \underline{k}') \cdot \underline{c}_{n_e} - M_n} \right|^2 \quad \text{mit}$$

$$(6.10) \quad |\underline{k} - \underline{k}'| = 2 k_{\perp} = 2 [E \cdot \sin^2 \vartheta - V_0]^{\frac{1}{2}}$$

$$(6.11) \quad \vartheta' = \alpha(\underline{k}, \underline{k}') = 2 \arctan \left[\frac{E \sin^2 \vartheta - V_R}{E \cdot \cos^2 \vartheta} \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$(6.12) \quad E' = E - V_R$$

Zur Auswertung nach dem CMTA-Verfahren werden alle Intensitäten gegen den Impulsübertrag $\underline{s} = \underline{k} - \underline{k}' = 2k_{\perp}$ bzw. gegen

$$(6.13) \quad \left| \frac{\underline{s}}{s_0} \right| = \frac{s}{s_0} = \frac{4\pi k_{\perp}}{d_{\infty}} \quad \text{mit} \quad s_0 = \frac{2\pi}{d_{\infty}}$$

angetragen. Ganzzahlige Werte von $\frac{s}{s_0}$ entsprechen also Punkten des 3D-reziproken Gitters bzw. Bragg-Reflexen (001).

Für die numerische Berechnung werden nun noch die Zahlenwerte der verschiedenen dynamischen Parameter benötigt.

6.5 Die Parameter in der kinematischen Intensitätsformel

6.5.1 Der Atomformfaktor

Der differentielle Wirkungsquerschnitt $|f(\theta, E)|^2$ für den einzelnen Streuprozess wird durch die Lösung der Schrödinger-Gleichung für das einfallende Elektron im Potential des streuenden Atoms bestimmt. Die Streuphasen, aus denen nach (6.8) die hier

verwendeten Wirkungsquerschnitte gewonnen wurden, hat W. Moritz [73] mit einem selbstkonsistenten Ansatz für ein sog. 'muffin-tin'-Potential berechnet. In dieser Näherung wird das Kristallpotential durch kugelsymmetrische, nicht überlappende Atompotentiale und ein konstantes, das sog. 'innere' Potential im Bereich zwischen den Atomen beschrieben.

In Abb. 34 ist der Streuquerschnitt ('Atomformfaktor') für Silber wiedergegeben. Für die Berechnung wurden bei den höheren Energien bis zu 15 Streuphasen verwendet.

Die Kurven zeigen die ausgeprägte Struktur im Verlauf des Wirkungsquerschnitts, mit einem starken Maximum für die Vorwärtstreuung, einem wesentlich schwächeren für die Rückwärtstreuung und einer, mit der Energie wachsenden, Anzahl von Zwischenmaxima, die durch Interferenzen bei der Streuung am ausgedehnten Atom entstehen.

Der Versuch, eine Serie von auffallend hohen Maxima in den Intensitätskurven des 00-Strahls (vgl. etwa Abb. 32, $34^\circ \leq \vartheta \leq 44^\circ$, $100 \leq E \leq 200$ eV) unmittelbar aus dem Verlauf des Wirkungsquerschnitts abzuleiten, führt allerdings zu keinem Ergebnis (vgl. dazu D. Wolf [10]).

6.5.2 Der Temperatur-Faktor

Der Debye-Waller-Faktor (Gleichung 6.9) beschreibt die Verringerung der Reflexintensitäten, die sich aus der Störung der Interferenzbedingung durch die temperaturabhängigen Schwingungen der Gitterbausteine ergeben. Dabei ist für einen Reflex jeweils die Schwingungskomponente in Richtung des Beugungsvektors $\underline{S} = \underline{k} - \underline{k}'$ wirksam, beim 00-Strahl also die Amplitude senkrecht zur Kristalloberfläche. Nachdem gerade diese, wegen der schwächeren Bindung

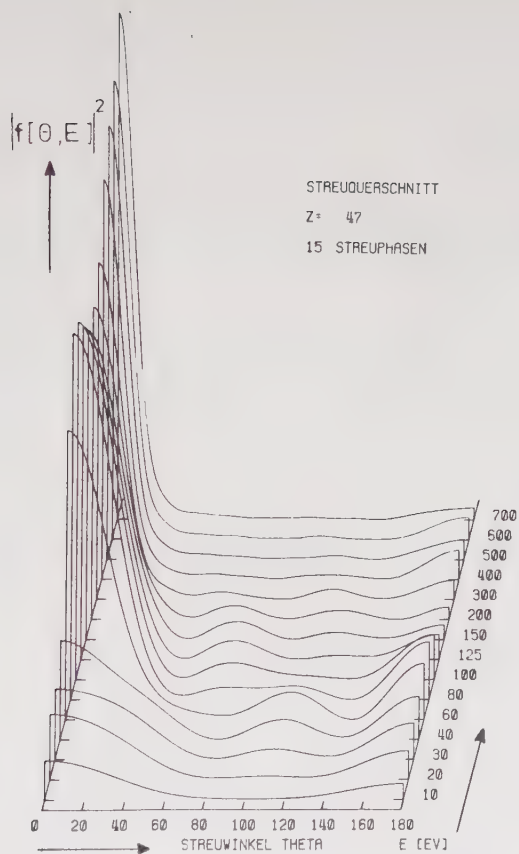


Abb. 34 Streuquerschnitt von Silber für langsame Elektronen

der Atome an der Oberfläche besonders groß (etwa das 2-3fache des Volumenwerts [82]) bzw. die Debye-Temperatur klein ist, muß diese Korrektur hier angemessen berücksichtigt werden.

Ein konsistentes Verfahren, die Temperaturabhängigkeit von gemittelten Intensitäten zu bestimmen, erfordert die Messung und Mittelung mehrerer Sätze von Intensitätsdaten bei verschiedenen Temperaturen [44]. Daraus kann eine effektive Debye-Temperatur $\Theta_{\text{eff-mitt}}$ für die kinematische Berechnung abgeleitet werden. Dieser Weg wurde hier aber wegen des sehr großen Aufwands nicht in Betracht gezogen.

Es ist bekannt, daß die T-Abhängigkeit von gemessenen I(E)-Profilen sich kinematisch im Sinn von effektiven Debye-Temperaturen nach

$$(6.14) \quad \frac{I(T)}{I(T=0)} \Big|_{E, \vartheta, \varphi} = e^{-2M(\Theta_{\text{eff}}(E))}$$

auswerten läßt [83, 84]*. Dieser einfache Zusammenhang wird auch durch Berechnungen der temperaturabhängigen Vielfachstreuung intensität bestätigt [36].

Die so gefundenen Werte für Θ_{eff} zeigen allgemein, bei starken Schwankungen, mit wachsender Energie eine Annäherung an den Volumenwert der Debye-Temperatur. Leider ist es nicht möglich, diesen Verlauf ohne weiteres mit der wachsenden Eindringtiefe der Elektronen bei höherer Energie in Verbindung zu setzen und als Übergang $\Theta_{\text{Oberfl.}} \rightarrow \Theta_{\text{Vol.}}$ zu interpretieren, denn für die Variation von Θ_{eff} ist vor allem der unterschiedliche Verlauf des Wirkungsquerschnitts verantwortlich [36] (angenähert isotrop bei niedrigen Energien, überwiegend Vorwärtsstreuung bei höheren, vgl. Abb. 34).

* Solche Messungen von I(T) an einer der in dieser Arbeit untersuchten Ag (110)-Flächen haben z.B. am 00-Strahl Θ -Werte von 160 K (56 eV), 188 K (70 eV), 203 K (175 eV) und 220 K (233 eV) ergeben [85].

In der kinematischen Rechnung wurden die Verhältnisse an der Kristalloberfläche dadurch angenähert, daß für die erste Schicht eine Debye-Temperatur von 140 K und für alle weiteren einheitlich ein Wert von 225 K [82, 86] angesetzt wurde.

6.5.3 Das innere Potential

In dem Ausdruck (6.9) für die Reflexintensität erscheint die Energie des einfallenden Elektrons im Kristallinneren um das komplexe Potential $V_O = V_R + iV_I$ verändert.

Der Realteil V_R entspricht dabei im wesentlichen der Summe von Austrittsarbeit und Fermienergie der Substanz. Um diesen Betrag erhöht sich die kinetische Energie der Elektronen im Kristallinneren senkrecht zur Oberfläche. Die zusätzliche Korrektur um das Kontaktpotential zwischen Kathode und Kristall fällt bei dem System W-Ag (Austrittsarbeiten 4.5 bzw. 4.7 eV) kaum ins Gewicht. Die Fermienergie von Silber beträgt 5.5 eV, für V_R ist also ein Wert von etwa 9 eV zu erwarten. Tatsächlich ergibt sich bei der Anpassung der Peaklagen von dynamischen Rechnungen $V_R = 10 - 11$ eV [70, 72, 73]. Der Unterschied kann durch die Definition des Nullpunkts für das muffin-tin-Potential erklärt werden.

Der Imaginärteil V_I des inneren Potentials beschreibt näherungsweise die Absorptionsvorgänge, vor allem durch Wechselwirkung mit Oberflächen- und Volumenplasmonen und durch Anregung von Gitterionen, durch die die Intensität der Elektronen im Kristall stark gedämpft wird.

Über die freien Weglängen, die sich aus diesen Prozessen ergeben, bestehen kaum theoretische Untersuchungen [77]. Auch eine direkte Messung der Absorption ist wegen der geringen Schichtdicken für langsame Elektronen nicht möglich. Abb. 35

zeigt eine Auswertung der freien Weglänge λ_{ee} in Ag, die aus

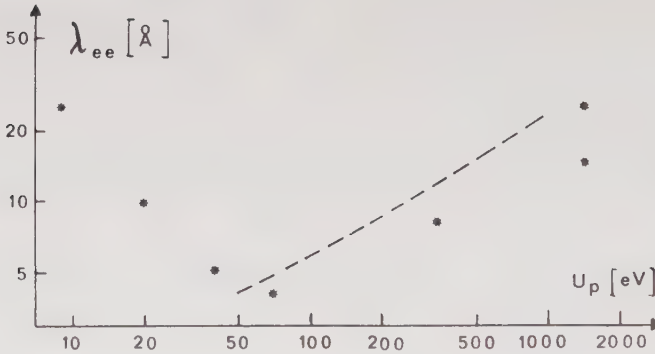


Abb. 35: Die freie Weglänge für Elektronen in Silber

* Meßwerte nach [87], ---- Verlauf für die Rechnung

$$V_I = -4 \text{ eV}$$

Messungen der Intensität von Auger-Signalen einer mit Silber in bekannten Schichtdicken bedampften Gold-Oberfläche gewonnen wurden [87]. Der Verlauf stimmt mit den theoretischen Ergebnissen überein, die ein Maximum der inelastischen Wechselwirkung für $E = 50 - 100 \text{ eV}$ vorhersagen.

Durch geeignete Wahl von V_I lassen sich diese Verhältnisse in der Rechnung angenähert beschreiben. Als Ausgangswert wurde, in Übereinstimmung mit anderen Autoren [70,72,73] $V_I = -4 \text{ eV}$ gewählt. Das entsprechende λ_{ee} läßt sich, etwa für senkrechten Einfall, leicht berechnen. Denn für die Intensität einer Welle im Kristall gilt

$$(6.15) \quad I(\underline{r}) \sim |e^{i\mathbf{k} \cdot \underline{r}}|^2 \sim |e^{i\mathbf{k}_\perp \cdot \underline{z}}|^2 \sim e^{-2z \operatorname{Im}(\mathbf{k}_\perp)}$$

Daraus folgt

$$(6.16) \quad \lambda_{ee}(E, V_I) = [2 \operatorname{Im}(\mathbf{k}_\perp(E, V_I))]^{-1}$$

In Abb. 35 ist dieser Verlauf gestrichelt eingezeichnet.

Für die Mittelungsrechnung tritt zu diesen beiden Komponenten des inneren Potentials ein weiterer komplexer Anteil V_F , durch den, nach der Theorie von Pendry, die Vorwärtsstreu-
prozesse im kinematischen Ansatz berücksichtigt werden (vgl. Abschnitt 4.2). Aus Gleichung 4.7 ergibt sich mit den Werten von A_g für den Real- und Imaginärteil von V_F der Verlauf von Abb. 36. Das innere Potential wird dadurch also merklich modifiziert.

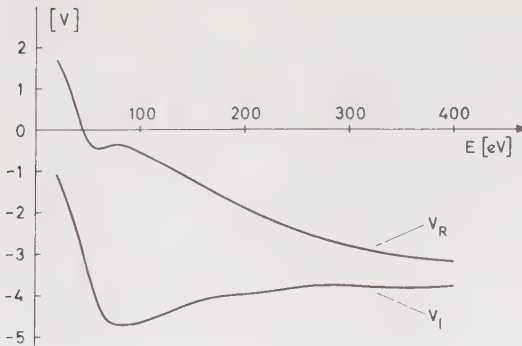


Abb. 36: Die Komponenten V_R und V_I des komplexen Zusatzpotentials V_F nach Pendry.

6.6 Auswertung der OO-Strahl-Messungen

6.6.1 Aufbereitung der Meßdaten

Die auf Lochstreifen gespeicherten Meßdaten der einzelnen $I_{oo}(E)$ -Kurven wurden zunächst mit den verschiedenen apparativen Korrekturen (vgl. 3.6) versehen, auf die Stromstärke des einfallenden Strahls normiert und in dieser bereinigten Form auf Magnetplatte gespeichert.

Diese Werte sind, numerisch in 1 eV-Schritten interpoliert, als Plotterzeichnungen in den Abb. 28-32 a wiedergegeben. Bei allen Diagrammen bestätigt sich, vor allem im Energiebereich $E \geq 100-150$ eV die Regel der 'Bragg-envelope' (vgl. 4.2), ausgeprägtere Peaks treten fast ausschließlich nahe der Lage von Bragg-Reflexen auf.

Dieselben Meßwerte sind, nun skaliert über S/S_o , dem Betrag des normierten Beugungsvektors, in den Abb. 28-32 b logarithmisch angetragen. Hier tritt die Häufung der Reflexintensitäten an den ganzzahligen Werten besonders deutlich hervor.

Bei der Mittelung der Meßwerte wurde zunächst untersucht, ob sich durch Auswahl entsprechender Gruppen von Meßkurven Parameterbereiche finden lassen, die für die kinematische Auswertung besonders geeignet erscheinen. Es zeigt sich, daß die Mittelung von Messungen bei großen Streuwinkeln zu geringfügig besseren Ergebnissen als bei flacheren Einstrahlwinkeln führt, d.h. die Abweichungen von einem kinematischen Kurvenverlauf sind hier am geringsten. Diese Beobachtung deckt sich mit der allgemeinen Erwartung, daß Messungen in diesem Winkelbereich am zuverlässigsten sind. Im übrigen verbessert sich das Ergebnis der Mittelung vor allem mit der Anzahl der einbezogenen Messungen. Abb. 37 läßt dies an einer Auswahl von Partial-Mittelungen deutlich erkennen.

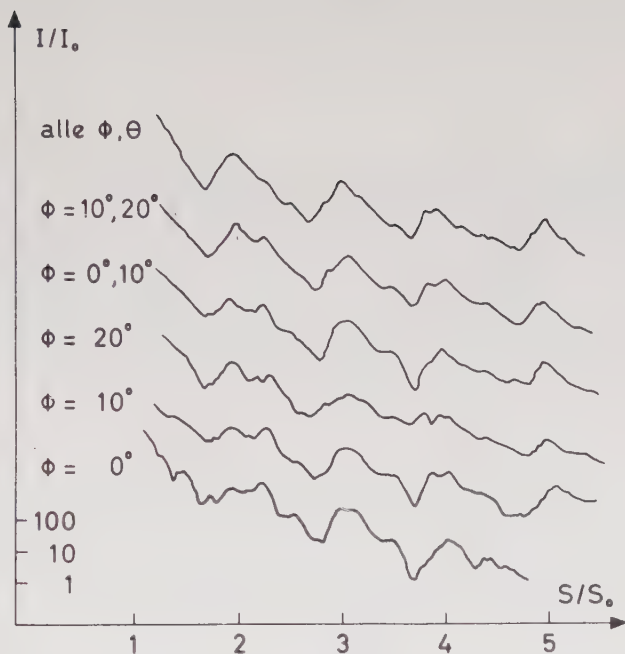


Abb. 37: Ergebnisse der Mittelung über jeweils alle Einfallswinkel ϑ , für ein, zwei und schließlich alle gemessenen Azimuthwinkel φ .

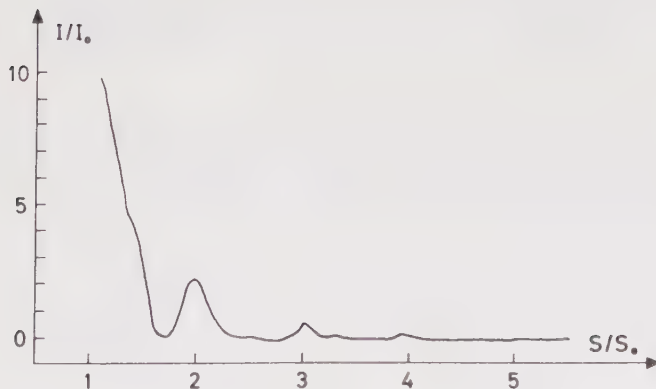


Abb. 38: Die gemittelte Intensität aller OO-Strahl-Messungen, linear angetragen.

Der Verlauf des Mittelwerts über alle Messungen ist in Abb. 38 linear angetragen. Daran fällt der starke Abfall der Intensität über wenige Reflexordnungen hinweg auf. Die niedrige Debye-Temperatur von Silber und zusätzlich der geringe Netzebenenabstand der 110-Fläche bewirken nach dem Debye-Waller-Faktor gemeinsam, daß hier grundsätzlich nur wenige Reflexordnungen auf dem 001-Stab des reziproken Gitters erreicht werden können.

6.6.2 Berechnung der gemittelten Intensität des 00-Strahls

Zum Vergleich mit den gemittelten Meßwerten wurde die gemittelte kinematische Intensität nach dem in 6.5 dargestellten Verfahren berechnet. Dazu muß die Intensitätsformel (Gl. 6.9) für alle Werte des Einfallswinkels $\hat{\nu}$ (die Abhängigkeit von φ entfällt in der kinematischen Theorie) im Bereich $1.5 \leq S/S_0 \leq 5.5$ in Schritten von $\Delta S = 0.01$ ausgewertet und das arithmetische Mittel $\langle I(S/S_0) \rangle$ aller Einzelprofile gebildet werden.

In einer Reihe von Testrechnungen wurde zunächst die Abhängigkeit der Ergebnisse von den Werten für die Debye-Temperaturen, den Streuquerschnitt und von der Anzahl der zur Rückstreuung beitragenden Schichten ermittelt.

Wird zur Beschreibung der Absorption für V_I ein Wert von -4 eV gewählt [70, 73] (dieser erhöht sich noch um den Imaginärteil von V_F nach Pendry), dann tragen zur Rückstreuung nur die ersten 10 Schichten merklich bei, wie die Ergebnisse in Abb. 39 zeigen. Für die weiteren Rechnungen wurde daher die Zahl der Schichten auf 10, maximal 15, beschränkt.

Als besonders unkritisch für die kinematischen Ergebnisse erwiesen sich die Annahmen über den Streuquerschnitt der Ag-Ionen. Schon in der Näherung isotroper Streuung (durch Berücksichtigung nur der ersten Streuphase in der Partialwellenzerlegung von $f(\hat{\nu}, E)$) ergeben sich erwartungsgemäß vor

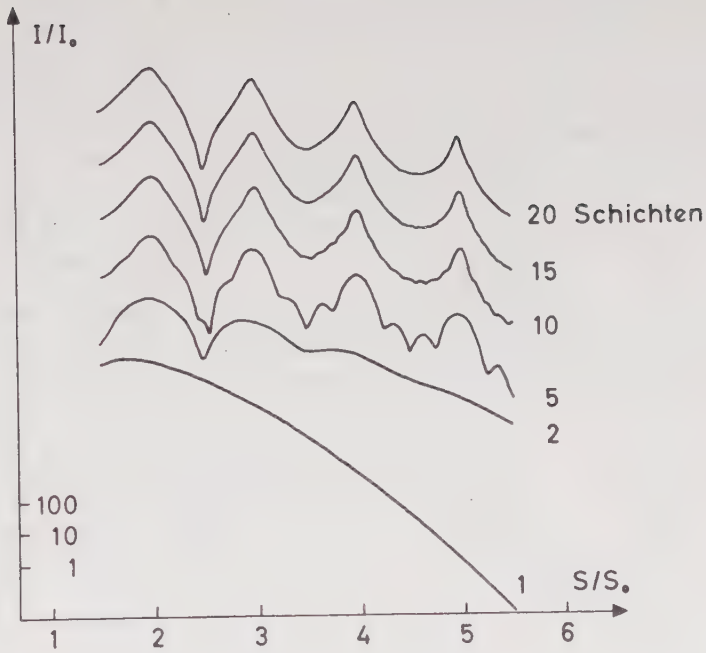


Abb. 39: Verlauf der gemittelten kinematischen Intensität des OO-Strahls in Abhängigkeit von der Anzahl der streuenden Schichten, bei $V_I = -4$ eV für die Absorption.

allen bei höheren Energien, Intensitätsprofile, die mit den Ergebnissen für bis zu 15 Streuphasen weitgehend übereinstimmen (Abb. 40). Im folgenden wurden allgemein 7 Streuphasen berücksichtigt.

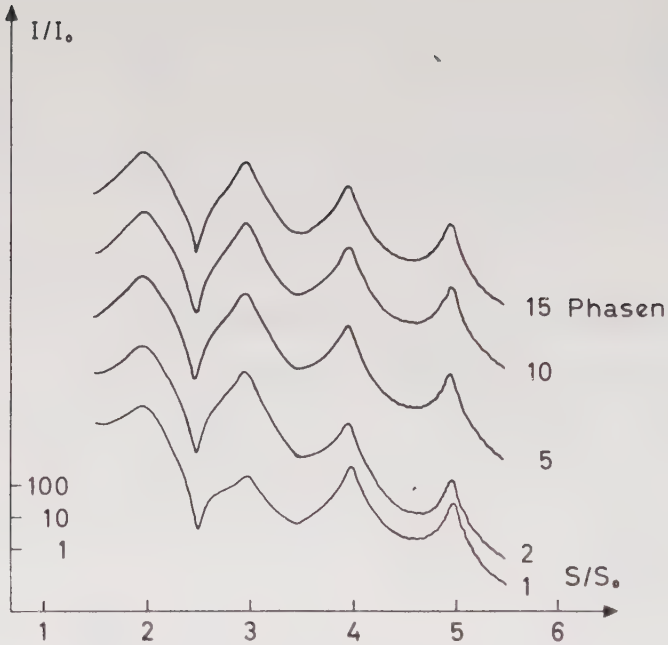


Abb. 40: Verlauf der kinematischen Intensität in Abhängigkeit von der Zahl der bei der Berechnung von $f(\vec{\nu}, E)$ berücksichtigten Streuphasen.

Für die übrigen dynamischen Größen wurden bei den weiteren Rechnungen einheitlich feste Werte eingesetzt: bei den Debye-Temperaturen 140 K für die erste Schicht, 225 K für alle tieferen Schichten, als Realteil des inneren Potentials $V_R = -11$ eV (erhöht um den Realteil von V_F).

Nachdem so alle nicht geometrischen Parameter festgelegt sind, kann die Abhängigkeit der kinematischen Intensitäten von den Netzebenenabständen an der Oberfläche untersucht werden. Hier wird für die Rechnung eine weitere Näherung eingeführt: da die erwarteten Abweichungen der Netzebenenabstände vom Volumenwert mit wachsendem Abstand von der Oberfläche von Schicht zu Schicht um etwa eine Größenordnung abnehmen (vgl. die theoretischen Ergebnisse in Abschnitt 4.1), werden sie gegenüber der Variation des ersten Schichtabstands d_1 vernachlässigt. Δd_1 ist also der einzige Parameter in der Rechnung.

In Abb. 41 sind die Intensitätskurven für eine Reihe von Schichtabständen zwischen 10 % Dilatation und 20 % Kontraktion zusammengestellt. Die Veränderungen im Verlauf der Kurven über diesen Variationsbereich hinweg fallen sofort auf, besonders für $S/S_0 \leq 3.5$ sind sie sehr ausgeprägt.

Dies läßt sich erklären, wenn man die Intensitäten näherungsweise als Überlagerung der Interferenzen von

- 1) einer Doppelschicht mit dem Oberflächenabstand d_1 und
- 2) einer größeren Zahl von Schichten mit dem Volumenabstand d_∞ ansieht. Dieses Bild ist wegen der starken Absorption sicher nicht ganz unzulässig. Die Doppelschicht erzeugt dann Interferenzen im reziproken Abstand $2\pi/d_1$, deren Intensitäten mit wachsender Ordnung sehr stark abfallen. Aus der Überlagerung mit den Interferenzen der übrigen Schichten im Abstand $2\pi/d_\infty$ sind deshalb Abweichungen im Intensitätsverlauf vor allem in den ersten Reflexordnungen zu erwarten.

Die beste Übereinstimmung mit der punktiert eingezeichneten Kurve der gemittelten Messungen ergibt sich offenbar bei einer Kontraktion von etwa 8 %, mit einer Ungenauigkeit von nicht mehr als ± 2 %. Man beachte übrigens, daß sich die Intensitätskurven hier weniger durch ihre Peakhöhenverhältnisse als durch den Verlauf der Flanken unterscheiden, die erst durch die logarithmische Darstellung entsprechend hervortreten. Aus

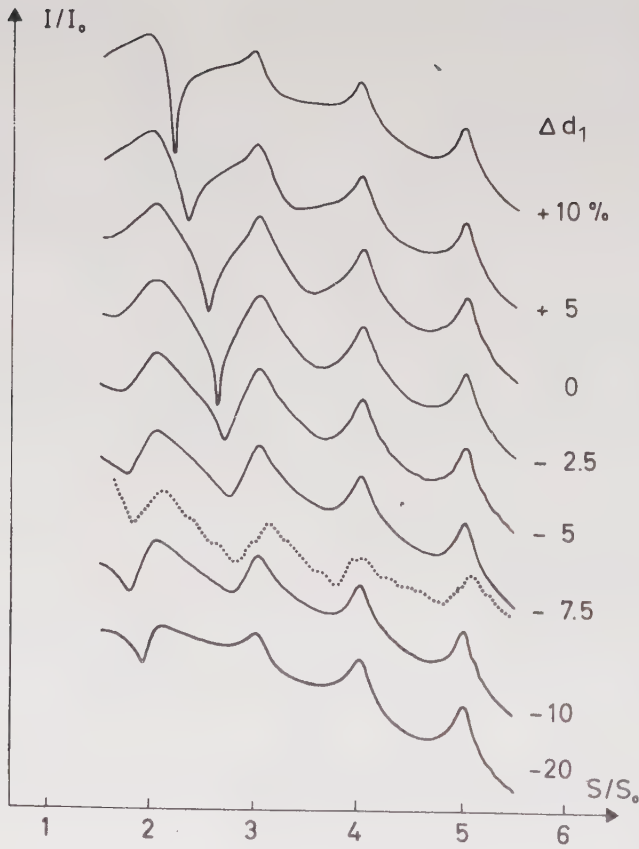


Abb. 41: Vergleich zwischen den für verschiedene Werte des ersten Netzebenenabstands berechneten Intensitäten und den gemittelten Meßwerten.

dem Vergleich der linear angetragenen Ergebnisse wäre kaum eine Zuordnung zu treffen (vgl. Abb. 38). Die Rechenwerte sind, absolut genommen; hier ebenso wie im Fall der dynamischen Intensitätsberechnungen, um einen Faktor 20 größer als die Meßwerte.

Der Volumenwert des Netzebenenabstands d_{110} für Silber ist $1.446 \text{ \AA}$ ($a = 4.089 \text{ \AA}$). Die Auswertung der gemittelten Intensitäten ergibt also eine Kontraktion des obersten Schichtabstands um $0.12 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

Versuche, den besten Wert für d_1 mit Hilfe eines Anpassungsprogramms nach der Methode der kleinsten Quadrate auf exaktere Weise zu bestimmen, führten bisher noch nicht zu einem brauchbaren Ergebnis. Bei dem hier gegebenen Grad der Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment wäre dazu eine Wichtung der Meßergebnisse notwendig, die wiederum nur mit einer gewissen Willkür vorgenommen werden kann.

6.7 Diskussion

6.7.1 Der Einfluß der Näherungen des Modells

Es ist zu fragen, welche Bedeutung dem in der geschilderten Weise ermittelten Zahlenwert für die Kontraktion an der Oberfläche im Hinblick auf die verschiedenen Näherungen des verwendeten Modells zukommt. Hier sollen nur zwei Effekte kurz behandelt werden.

Zunächst wurden die Rechnungen unter Variation eines einzigen Strukturparameters angepaßt. Nachdem sich daraus die Kontraktion zu $8 \pm 2\%$ ergab, ist aber im Rahmen dieser Genauigkeit der Fehler durch Vernachlässigung der Änderungen bei den übrigen Schichtabständen sicher sehr gering, auch der Versuch, weitere Schichtabstände festzulegen, erscheint sinnlos.

Eine weitere Fehlerquelle für den Wert des Schichtabstands liegt in der Näherung der scharfen Potentialstufe an der Kristalloberfläche anstelle des tatsächlich stetigen Übergangs zwischen Vakuum- und Kristallpotential. Dieser Übergangsbereich (Abb. 42) erstreckt sich unter die oberste Atomlage, zwischen den ersten beiden Schichten liegt das Potential also im Mittel über dem Kristallpotential V_0 , die Wellenlänge der durchlaufenden Elektronen ist größer als tiefer im Kristall. Wird dies bei der Auswertung vernachlässigt, so ergibt sich eine scheinbare Kontraktion der obersten Schichten. Möglicherweise ist der Effekt bei (110)-Flächen mit ihren geringen Netzebenenabständen besonders ausgeprägt.

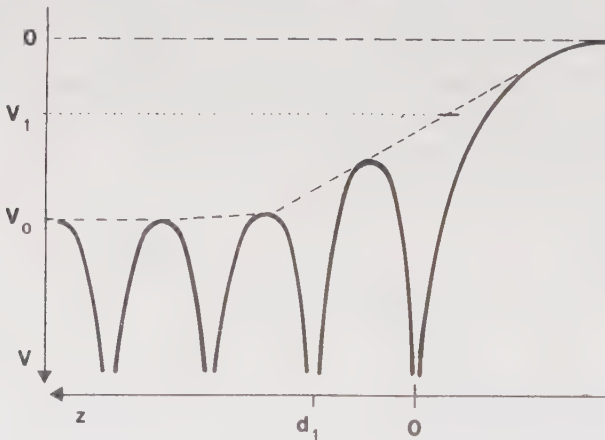


Abb. 42 Das innere Potential im Oberflächenbereich

Von einer realen Kontraktion ist diese Auswirkung durch ihre Abhängigkeit von der Elektronenenergie zu unterscheiden. Es gilt

$$(6.17) \quad d_1'(E) = d_1 + \frac{1}{(k_1(E))^2} \int_0^{d_1} (V_0 - V(z)) dz$$

mit den Bezeichnungen entsprechend Abb. 42. Duke et al. [78] finden aus Berechnungen des Potentialverlaufs an der Oberfläche, daß bei reinen Metallen die Potentialdifferenz im Bereich des ersten Schichtabstands ≤ 3 eV ist und die zweite Atomlage bereits sehr nahe am Kristallpotential liegt. Mit $V_0 = -11$ eV, $V_1 = -8$ eV und einem linearen Ansatz für $V(z)$ über d_1 hinweg findet man aus (6.17) für $d_1'(E,)/d_1$ folgende Werte:

	E = 50	150	500 eV
$\vartheta = 90^\circ$	0.975	0.990	0.997
60°	0.972	0.989	0.996
30°	0.958	0.982	0.994

Nachdem die ausgewerteten Messungen den Bereich $50 \leq E \leq 700$ eV und $30 \leq \vartheta \leq 74^\circ$ überdecken, wobei die wesentlichen Strukturen bei $E \geq 120$ eV liegen, entsteht durch den Potentialabfall also eine scheinbare Kontraktion von nicht mehr als 1.5%, die reale Kontraktion erniedrigt sich dadurch auf $6.5 \pm 2\%$, bzw. 0.095 ± 0.025 Å.

Es zeigt sich aber auch, daß diese Korrektur bei der Auswertung durch dynamische Rechnungen, typisch für Energien von 50 - 100 eV, u.U. die Größe des erwarteten Struktureffekts erreicht, so daß dort eine genauere Kenntnis der Potentialverhältnisse für quantitative Untersuchungen unerlässlich ist. Auch die Näherung, die in der Gleichsetzung der Wirkungsquerschnitte von Oberflächen- und inneren Atomen liegt, läßt sich kaum quantitativ abschätzen, sie ist dort aber sicher entscheidender als beim Mittelungsverfahren [88].

Die beobachtete geringere Empfindlichkeit der gemittelten Intensitäten gegenüber Variationen der nichtgeometrischen Größen liegt offenbar an den Eigenschaften der Effektivwerte dieser Parameter. So ist der wirksame Streuquerschnitt gegeben durch

$$(6.18) \quad f_{\text{eff.}}(\underline{S}) = \langle f(\vartheta, E) \rangle_{\underline{S}} = \text{const.}$$

Die Mittelung über ϑ läßt das beobachtete, annähernd isotrope Verhalten erwarten, Änderungen bei $f(\vartheta, E)$ wirken sich auf f_{eff} nur sehr viel schwächer aus.

6.7.2 Zur Plausibilität der gefundenen Kontraktion

Es stellt sich die Frage, inwieweit, die hier ermittelte und in ihrer Zuverlässigkeit abgeschätzte Kontraktion der Ag (110)-Fläche um $6.5 \pm 2\%$ in ihrer obersten Schicht sich in vergleichbare, möglicherweise nach anderen Verfahren bestimmte Ergebnisse einordnen läßt. Leider gibt es bisher noch kaum derartige Vergleichsmöglichkeiten.

Relaxationswerte an (110)-Flächen aus LEED-Messungen liegen für Aluminium (von Aberdam et al. [41]) und für Nickel (von Marcus et al. [43]) vor. Ausgehend von einer quasikinematischen Auswertung geben Aberdam et al. für Al eine Kontraktion von 3 - 5% an. Die Messungen wurden bei Energien von 645 und 980 eV vorgenommen, eine Korrektur wegen des Übergangspotentials entfällt hier also. Aus einer sehr sorgfältigen Auswertung von 00-Strahl-Intensitäten mit einer dynamischen Theorie, die einen stetigen Potentialanstieg an der Oberfläche annimmt, schließen Marcus et al. für Ni (110) auf eine Kontraktion von ebenfalls 3 - 5%. Berücksichtigt man die Werte der Debye-Temperaturen (Al: 420 K, Ni: 420 K, Ag: 225 K), die ja ein Maß für die Härte

der Kristalle sind, dann fügt sich die etwas höhere Kontraktion beim Silber qualitativ richtig zu den beiden anderen experimentellen Zahlenwerten.

In neuester Zeit haben Rolloff und Neddermeyer [89] Photoemissionsspektren (UPS) u.a. von Ag (110)-Flächen nach einem theoretischen Ansatz von Christensen [90] ausgewertet. Danach kann für einzelne Peaks in den UPS-Spektren eine Abhängigkeit von strukturempfindlichen Oberflächenzuständen der Leitungselektronen nachgewiesen werden. Die Anpassung dieser Peaks an Rechnungen gelingt z.B. bei W (110) durch Variation von Netzebenenabständen an der Oberfläche, bei Ag (110) ergibt sich auf diese Weise keinerlei Abweichung von der Struktur des Volumens. Das muß nicht unbedingt ein Widerspruch zu dem hier gefundenen Ergebnis sein, denn falls die Oberflächenzustände auch nur eine Reichweite von wenigen Atomlagen haben sollten, dürfte ein entsprechender Mittelwert des Schichtabstands die Verschiebung einer einzigen Lage nicht mehr aufzulösen erlauben. Im übrigen trägt das gesamte Verfahren, was seine strukturellen Aussagen betrifft, offenbar noch halbempirischen Charakter.

Ein weiterer, unabhängiger Gesichtspunkt für die Plausibilität der Kontraktion von 6.5% ergibt sich aus dem Vergleich der Atomabstände an der Kristalloberfläche mit dem Abstand im Ag_2 -Dampf-Molekül, der aus spektroskopischen Messungen der Molekülschwingungen [91] zu $2.6 \text{ \AA}$ bestimmt wurde. Dieser Wert kann als untere Grenze für Bindungsabstände bei mehreren Nachbarn angesehen werden. Die Kontraktion führt demgegenüber zu einem kleinsten Abstand von $2.77 \text{ \AA}$ zu dem senkrecht unter dem Oberflächenatom gelegenen Nachbar, die Abstände zu den übrigen nächsten Nachbarn erniedrigen sich auf $2.84 \text{ \AA}$ (Volumenwert $2.89 \text{ \AA}$). Bei diesen geringen Verschiebungen ist mit Auswirkungen auf die Gitterkonstanten parallel zur Oberfläche nicht zu rechnen.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit beschreibt zunächst die wesentlichen Elemente einer Apparatur, die für Beugungsexperimente mit langsamen Elektronen aufgebaut wurde. Anschließend werden die verschiedenen Stufen der Präparation von Metalleinkristalloberflächen, die Überprüfung ihrer chemischen Reinheit im Ultrahochvakuum durch Auger-Spektroskopie und Restgasanalyse sowie die wichtigsten Faktoren bei der Messung von LEED-Intensitäten an diesen Oberflächen dargestellt.

Ein Überblick über die Arten von Strukturproblemen an Oberflächen und über Verfahren, LEED-Messungen im Hinblick auf Strukturparameter quantitativ auszuwerten, zeigt, daß hier eine Auswertung der Messungen nach einem quasikinematischen Mittelungsverfahren gegenüber einer exakten Berechnung der Vielfachstreuung im Kristall den Vorzug eines wesentlich geringeren Rechenaufwands bei möglicherweise größerer Genauigkeit der ermittelten Strukturwerte besitzt. Beide Auswertemethoden erfordern dabei für eine zuverlässige Anpassung zwischen theoretischen und experimentellen Intensitätsprofilen möglichst große Datenmengen.

Durch eine teilweise Automatisierung der Intensitätsmessung, wobei ein Rechner die verhältnismäßig aufwendige numerische Auswertung der Meßdaten übernimmt, gelingt es, hinreichend große Datenmengen mit guter Zuverlässigkeit in einem noch vertretbaren Zeitraum zu gewinnen.

Einige an der Ag (100)-Fläche gemessene Intensitätsprofile ermöglichen einen Vergleich mit experimentellen und theoretischen Ergebnissen anderer Autoren, sie zeigen im allgemeinen sehr gute Übereinstimmung.

Ein meßbarer struktureller Oberflächeneffekt, in Form einer Relaxation der Schichtabstände zwischen den ersten Atomlagen,

wird an der Ag (110)-Fläche erwartet. Die gemessenen Intensitätsprofile $I_{hk}(E)$ einer Reihe von niedrig indizierten Strahlen der (110)-Fläche stimmen bereits gut mit den Intensitäten überein, die sich aus einer vollständigen dynamischen Theorie ergeben, wenn für die Berechnung ein bis an die Oberfläche unverzerrtes Kristallgitter angesetzt wird.

Für die Auswertung nach dem quasikinematischen CMTA-Verfahren wird die Intensität des experimentell relativ leicht zugänglichen 00-Strahls über einen großen Bereich von Einfallswinkel- und Azimutwinkeln des Primärstrahls und für Energien von 20 - 700 eV gemessen. Die Mittelwerte daraus, $\langle I(\underline{s}) \rangle_{\theta, \varphi}$, $\underline{s} = \underline{k} - \underline{k}'$, zeigen den nach der Idee des Verfahrens zu erwartenden, ausgeprägt kinematischen Verlauf, d.h. die Intensität beschränkt sich sehr weitgehend auf die Lagen von Bragg-Reflexen.

Die nach einer erweiterten kinematischen Theorie berechneten und über den Energie- und Winkelbereich der Messung gemittelten Intensitäten reagieren deutlich bereits auf Verschiebungen der obersten Atomlage um wenige Hundertstel Ångström, während ihre Empfindlichkeit gegenüber Variationen der nichtgeometrischen Parameter vergleichsweise gering ist.

Die beste Anpassung an das Experiment findet man, nach einer Korrektur, die Näherungen im Ansatz des Kristallpotentials bei der Rechnung berücksichtigt, für eine Kontraktion von $6.5 \pm 2\%$, also um 0.095 ± 0.025 Å, in der ersten Schicht der Ag (110)-Fläche. Dynamische Intensitätsrechnungen mit einer entsprechenden Abstandsvariation zeigen ebenfalls eine, bei einigen Strahlen deutlich, verbesserte Übereinstimmung für dieselbe Kontraktion. Die Fehlergrenzen der Anpassung sind hier aber wesentlich weiter.

Der Betrag der Kontraktion paßt gut zu den beiden einzigen experimentellen Vergleichswerten für Aluminium und Nickel, zuverlässige theoretische Werte liegen noch nicht vor.

Dieses Ergebnis bedeutet eine weitere Bestätigung für die Leistungsfähigkeit der quasikinematischen Auswertung von LEED-Messungen, darüber hinaus wurde hier erstmals mit Hilfe dieses Verfahrens ein neuer, oberflächenspezifischer Strukturparameter mit vergleichsweise hoher Genauigkeit bestimmt.

Es ist absehbar, daß sich der Meßaufwand an der hier eingesetzten Apparatur nach Vervollständigung der Prozeßsteuerung soweit reduzieren läßt, daß weitere Strahlen zur Intensitätsmittelung herangezogen werden können. Damit besteht grundsätzlich die Möglichkeit, die Koordinaten der Oberflächenatome vollständig zu ermitteln. Werden dabei mögliche Vereinfachungen durch günstige Wahl der Meßparameter berücksichtigt, dann dürfen zumindest einfachere Probleme, wie die Bestimmung der Lage von adsorbierten Atomen oder von lateralen Verschiebungen in höherindizierten Flächen, mit kinematischen Verfahren relativ leicht zu lösen sein.

ANHANG A

Experimente zur Bestimmung der Eigenschaften des Beugungssystems

A 1 Der Primärstrahl

Die Atomstärke I_p des Primärstrahls und ihre Abhängigkeit von der Energie wird am besten, wie in Abb. 43 dargestellt, als Strom I_R , der in die erdfreie Kanonenversorgung zurückfließt, gemessen. Eine typische Messung nach diesem Verfahren zeigt Abb. 44. Bis auf den Energiebereich unter etwa 20 eV wächst der Primärstrom sehr gut linear mit der Energie. Diese Zunahme ist eine Wirkung der Raumladung in der Kanone und für Beugungsexperimente sehr erwünscht, denn durch die Wirkung des Debye-Waller-Faktors nehmen die Reflexintensitäten mit wachsender Energie stark ab.

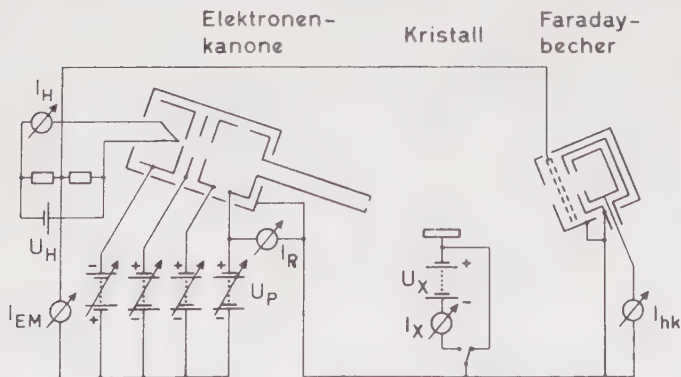


Abb. 43 Anordnung zur Messung der Stromstärke des Primärstrahls

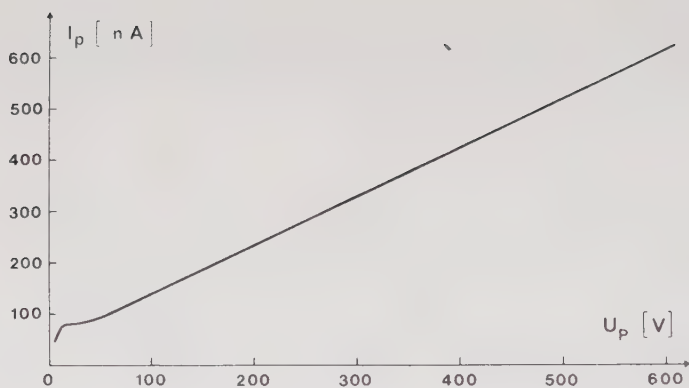


Abb. 44 Verlauf des Primärstroms I_p in Abhängigkeit von der Energie

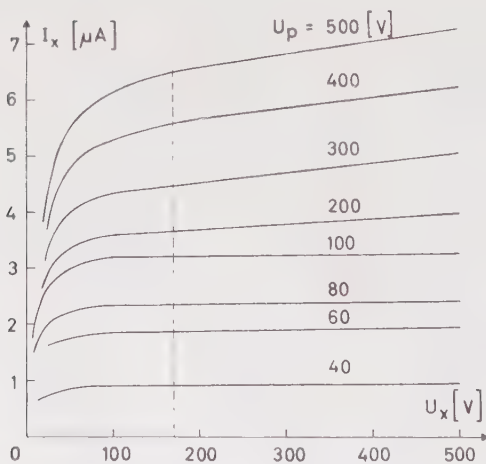


Abb. 45 Verlauf des über den Kristall abfließenden Stroms I_x bei verschiedenen Saugspannungen

Da während der Intensitätsmessungen die Kanonenversorgung nicht erdfrei gehalten werden konnte, diente der über den Kristall abfließende Strom I_x als Maß für den Primärstrom.

Wie aus Abb. 45 hervorgeht, erreicht I_x bei einer Saugspannung von etwa 150 V für alle Energien einen Sättigungswert, der gegen I_p geeicht werden kann.

Die zeitlichen Schwankungen von I_p betragen weniger als 1% über die Meßzeit für ein Reflexprofil (~ 1 min).

Die für die Kohärenzlänge bei der Beugung maßgeblichen Werte der Monochromasie $\frac{\Delta E}{E}$ und der Divergenz $\Delta\vartheta$ des Primärstrahls lassen sich nur annähernd angeben:

Aus dem mit dem Faradaybecher bestimmten Durchmesser des Primärstrahls findet man - unter Berücksichtigung der durch die Raumladung wachsenden Divergenz $\Delta\vartheta$ des Strahls - am Ort des Kristalls eine Divergenz von $\leq 0.05^\circ$. Die Monochromasie des Primärstrahls läßt sich aus der Messung des Auflösungsvermögens der Netzeinheit abschätzen.

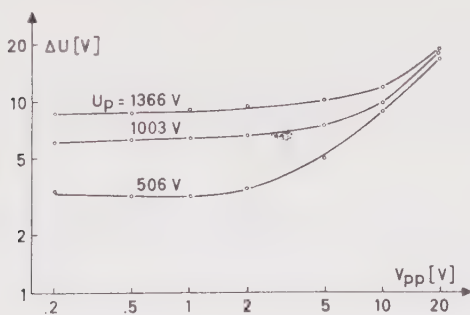


Abb. 46 Abhängigkeit der gemessenen HWB des Primärstrahls von der an den Filternetzen angelegten Modulationsspannung

A 2 Die Netzeinheit

Mißt man das Profil $I(E)$ des Primärstrahls mit der als Gegenfeldanalysator geschalteten Netzeinheit (vgl. den Abschnitt über Auger-Spektroskopie), dann ist die gemessene HWB zunächst von der Amplitude der Wechselspannung an den Filternetzen abhängig (Abb. 46).

Für hinreichend kleine Amplituden ($\leq 1 V_{pp}$) wird dieser Einfluß aber vernachlässigbar. Abb. 47 zeigt eine Messung des Auflösungsvermögens des Systems Kanone + Netzeinheit. Der Wert von $\frac{E}{\Delta E} = 150 - 200$ liegt nur wenig unter dem von Taylor [12] gefundenen Maximum von ≈ 300 für Gegenfeldanalysatoren mit Netzen.

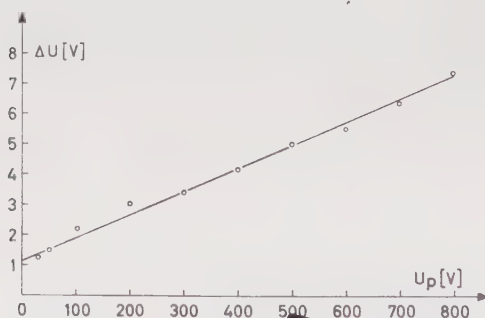


Abb. 47 Abhängigkeit der HWB des Primärstrahls von der Primärenergie, gemessen mit einer Modulationsspannung von $0.2 V_{pp}$. Es ergibt sich $\Delta E \approx 0.01$.

Bei Extrapolation gegen $E = 0$ findet man für ΔE einen Restwert von 1.1 eV, der im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der Breite der Maxwell-Verteilung übereinstimmt [8].

A 3 Das Faraday-System

Für das System Kanone + Faraday-Becher ergibt eine entsprechende Messung ein Auflösungsvermögen von 80 - 100. Vgl.

Abb. 48.

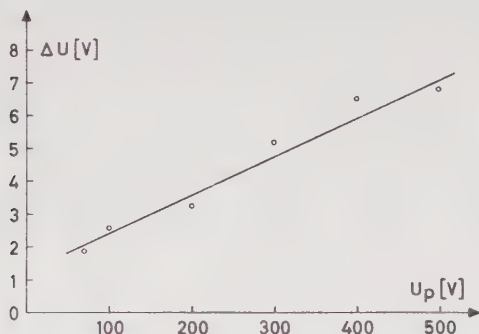


Abb. 48 Das Auflösungsvermögen des Faraday-Systems, gemessen mit einer Modulationsspannung von 0.5 V_{pp}. $\Delta E \approx 0.017$.

Bei der Auswertung von Intensitätsmessungen ist der Wirkungsgrad des Faraday-Bechers zu berücksichtigen, d.h. das Verhältnis zwischen der gemessenen und der in die vordere Öffnung des Systems eintretenden Stromstärke elastischer Elektronen.

In einem elektronenoptischen System bleiben die Elektronenbahnen (und damit hier der Wirkungsgrad) unverändert, wenn alle Potentiale im System proportional geändert werden (vgl. die Schaltung in Abb. 43). Durch gleichzeitige Messung der Ströme auf alle Elektroden erhält man für den Wirkungsgrad des Faraday-Systems den in Abb. 49 wiedergegebenen Verlauf. Bei niedrigeren

Energien ist der Durchgriff an den Netzen geringer und dadurch die Potentialschwelle im Mittel höher, daher der Abfall des Wirkungsgrades.

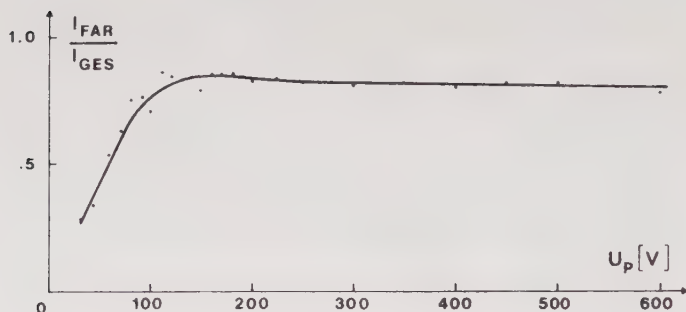


Abb. 49 Der Wirkungsgrad des Faraday-Systems in Abhängigkeit von der Energie

A 4 Magnetische und elektrische Felder

Elektronen mit Energien, wie sie bei LEED typisch sind, werden von Magnetfeldern, die wesentlich schwächer als das Erdfeld (0.4 Oersted) sind, schon merklich abgelenkt. So bewirkt z.B. bei Elektronen einer Energie von 50 eV ein Magnetfeld von 0.1 Oersted senkrecht zur Strahlrichtung auf einer Strecke von 100 mm eine seitliche Ablenkung des Strahls um 10 mm, d.h. eine Winkelabweichung von $\approx 6^\circ$. Für qualitative LEED-Beobachtungen genügt es, mit kleinen, in der Umgebung des Rezipienten justierten Permanentmagneten das magnetische Feld im Beugungsraum empirisch zu kompensieren.

Eine exaktere Magnetfeldkompensation gelang bei den Messungen dieser Arbeit nur mit größerem Aufwand und auch so nicht voll-

kommen befriedigend, da neben dem homogenen Erdfeld mehrere inhomogene Störfelder wirken:

- a. ein deutlicher Restmagnetismus in mehreren Bereichen der Rezipientenwand, verstärkt durch Thermoremanenz nach dem Ausheizen.
- b. Streufelder vom (abgeschirmten) Magneten der Ionengetterpumpe und von Eisenteilen des Unterbaus.
- c. das elektromagnetische Feld des Kathoden-Heizstroms der Elektronenkanone, der zwar symmetrisch, aber konstruktionsbedingt in nur geringer Entfernung zum Primärstrahl liegt. Ausgehend von der wahrscheinlichen Asymmetrie der Stromzuführungen ergibt sich im Primärstrahl eine Feldstärke von $0.5 - 2 \cdot 10^{-2}$ Oersted.

Diese inhomogenen Störfelder erreichen, wie Messungen mit einer Förster-Sonde zeigten, unter ungünstigen Umständen die Stärke des Erdfelds. Deshalb wurde jeweils nach dem Ausheizen und häufiger während der Intensitätsmessungen der Rezipient und seine Umgebung mit einem Wechselfeld entmagnetisiert. Durch Justierung der Ströme in den Helmholtz-Spulen gelingt es danach, für Energien ≤ 25 eV die Abweichung des Primärstrahls oder des OO-Strahls von der Soll-Lage (gekennzeichnet durch den Lichtstrahl von der Kathode) kleiner als ≈ 3 mm zu halten. Das entspricht einem Fehler des Einfallswinkels auf dem Kristall von etwa 0.5° .

Diese Justierung ist aber von der Richtung des Primärstrahls abhängig. Da es nicht immer möglich ist, bei Veränderung der Primärstrahlrichtung die Kompensation zu überprüfen (und ein Versuch auch keine besser konsistenten Messungen ergeben hat), muß im allgemeinen damit gerechnet werden, daß durch Magnetfelder Abweichungen des Einfallswinkels am Kristall von $1 - 2^\circ$ verursacht werden. Damit erweist sich der Einfluß der nicht

exakt ausschaltbaren Magnetfelder als der wesentlichste unter den Faktoren, welche die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Intensitätsmessungen begrenzen.

Eine Verbesserung dieser Verhältnisse ist vor allem durch Verwendung von uneingeschränkt geeignetem Material für den Rezipienten und möglicherweise durch eine My-Metall-Abschirmung des unmittelbaren Beugungsraums zu erreichen.

Der gesamte Raum zwischen dem Kristall und der Netzeinheit, in dem sich die einfallenden und rückgestreuten Elektronen bewegen, liegt bei normalen Versuchsbedingungen auf dem Potential der Gerätemasse. Alle Teile in diesem Bereich, deren Potential davon abweicht, müssen möglichst vollständig abgeschirmt werden. Bei den elektrischen Zuführungen zur Kanone, zum Kristall und zum Faraday-Becher bereitet das einige Schwierigkeiten, denn sie müssen, einschließlich ihrer Isolation, sehr leicht beweglich und, da sie die Sicht auf den Leuchtschirm einschränken, von geringerem Durchmesser sein. Daher ist hier eine vollständige Abschirmung schwer möglich. Bei manchen Einstellungen, vor allem bei niedrigen Energien, treten deshalb in den Beugungsbildern Verzerrungen auf, die durch unabgeschirmte Zuführungen und vor allem durch Aufladungen ihrer Isolation verursacht werden. Im Lauf der Experimente wurden einige dieser Störungen beseitigt.

ANHANG B

Die Entfaltung von Reflexprofilen

Für die Entfaltung von Linienprofilen, die mit einem spaltförmigen Detektor vermessen wurden, hat Stokes [92] ein numerisches Verfahren angegeben. Dieses kann unter bestimmten Annahmen so modifiziert werden, daß es für den vorliegenden Fall einer zweidimensionalen (2d) Intensitätsverteilung, gemessen mit einer ebenfalls 2d Detektoröffnung, anwendbar wird. Im folgenden werden die wesentlichen Schritte dieser Entfaltungsmethode dargestellt.

Für eine 1d Intensitätsverteilung $f(x)$ und eine Detektorfunktion $g(x)$ ist die gemessene Verteilung $h(x)$ gegeben durch das Faltungsintegral

$$(B\ 1) \quad h(x_0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) g(x-x_0) dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x-x_0) g(x) dx,$$

bei punktwise gemessenen Profilen durch die Summe

$$(B\ 2) \quad h(x_0) = \sum_{-\infty}^{\infty} f(x) g(x-x_0) \Delta x.$$

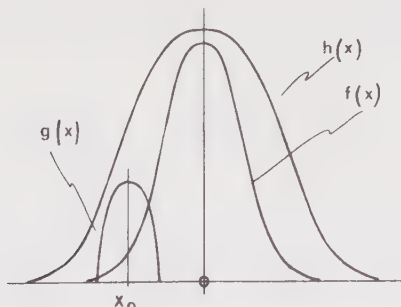


Abb. 50 Verlauf des gemessenen Reflexprofils $h(x)$, der Detektorfunktion $g(x)$ und des wahren Intensitätsprofils $f(x)$ (schematisch).

Dieses Gleichungssystem wird nach Stokes unter Benutzung des Faltungssatzes der Fourier-Transformationen

$$(B\ 3) \quad F(h) = F(f * g) = F(f) \cdot F(g)$$

gelöst. Mit

$$(B\ 4) \quad f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t) e^{-2\pi i x \frac{t}{a}}; \quad g(x) = \dots, \quad h(x) = \dots;$$

$$(B\ 5) \quad F(t) = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} f(x) e^{2\pi i x \frac{t}{a}} dx; \quad G(t) = \dots; \quad H(t) = \dots;$$

a = Breite der Funktionen $h(x)$, $g(x)$: $h(x) = g(x) = 0$ für $|x| > a/2$.

gilt also

$$(B\ 6) \quad h(x) = a \int_{-\infty}^{\infty} F(t) G(t) e^{-2\pi i x \frac{t}{a}}$$

$$(B\ 7) \quad H(t) = a F(t) G(t); \quad F(t) = \frac{H(t)}{aG(t)};$$

$$(B\ 8) \quad f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H(t)}{aG(t)} e^{-2\pi i x \frac{t}{a}}$$

Für 1d Intensitätsverteilungen ist so eine direkte Berechnung der wahren Verteilung $f(x)$ aus den Fourierkoeffizienten von $g(x)$ und $h(x)$ möglich.

Unter der Annahme, daß die Intensität in den LEED-Reflexen axiale Symmetrie aufweist, läßt sich auch hier die Entfaltung auf ein 1d-Problem zurückführen. Wie aus Abb. 51 hervorgeht, wird dabei die Verteilungsfunktion der Faraday-Öffnung von der Lage x_0 des Faradaybechers bezüglich des Reflexmaximums abhängig; $g = g(x; x_0)$. Wegen der geforderten Symmetrie der Intensitätsprofile wird die Entfaltung auf ein Halbprofil be-

schränkt und auch die Faraday-Funktion so ausgewertet, daß positive Werte nur für $x > 0$ auftreten. Der Funktionswert $g_0(x) = g(x-x_0; x_0)$ ist gleich der Fläche des Kreisrings gleicher Intensität durch den Punkt x .

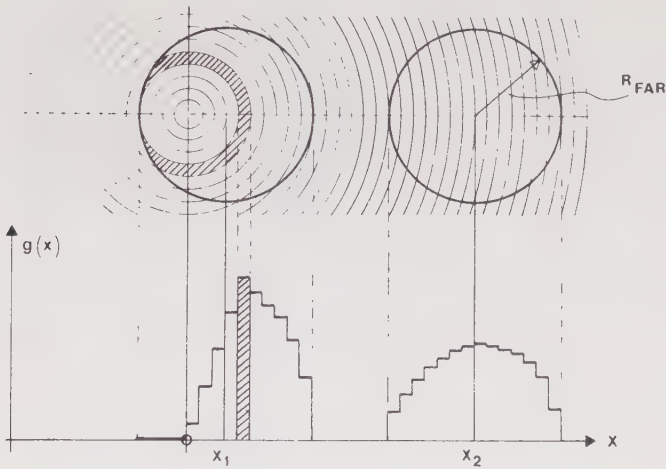


Abb. 51: Zur Berechnung der Faraday-Funktionen $g(x-x_i; x_i)$

Ebenso werden die zugehörigen Fourierkoeffizienten von x_i abhängig:

$$(B\ 9) \quad G_i(t) = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} g_i(x) e^{2\pi i x \frac{t}{a}} dx ;$$

Bildet man daraus entsprechend Gleichung (B 6) die Funktionen

$$(B\ 10) \quad h_i(x) = a \sum_{-\infty}^{\infty} F(t) G_i(t) e^{-2\pi i x \frac{t}{a}} ;$$

so haben diese, wie in Abb. 52 skizziert ist, die Bedeutung von 'virtuellen' Faltungsfunktionen, d.h. sie stimmen nur im jeweiligen Aufpunkt x_i mit der Meßkurve $h(x)$ überein, der weitere Verlauf ist grundsätzlich nicht meßbar.

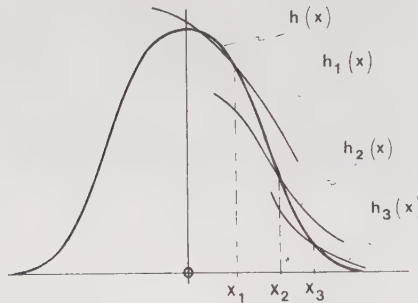


Abb. 52: Zusammenhang zwischen der gemessenen Verteilung $h(x)$ und den für die Rechnung benötigten Funktionen $h_i(x)$.

Die Entfaltung der beiden 2d-Verteilungen des gemessenen Reflexprofils und der Detektoröffnung läßt sich also unter den getroffenen Annahmen auf die Entfaltung einer Schar von 1d Funktionen $h_i(x)$, $g_i(x)$ zurückführen, wobei für die $h_i(x)$ zunächst nur jeweils der Wert $h_i(x_i)$ exakt bekannt ist. Die Lösung gelingt durch ein Iterationsverfahren. In erster Näherung für die wahre Verteilung $f(x)$ wird entsprechend (B 8) angesetzt:

$$(B\ 11) \quad f_i(x) = \frac{1}{a-N} \sum_{t=-N}^N \frac{H(t)}{G_i(t)} e^{-2\pi i x \frac{t}{a}}$$

für alle $-\frac{a}{2} \leq x \leq \frac{a}{2}$ in Schritten von Δx , $N = \frac{a}{2\Delta x}$;

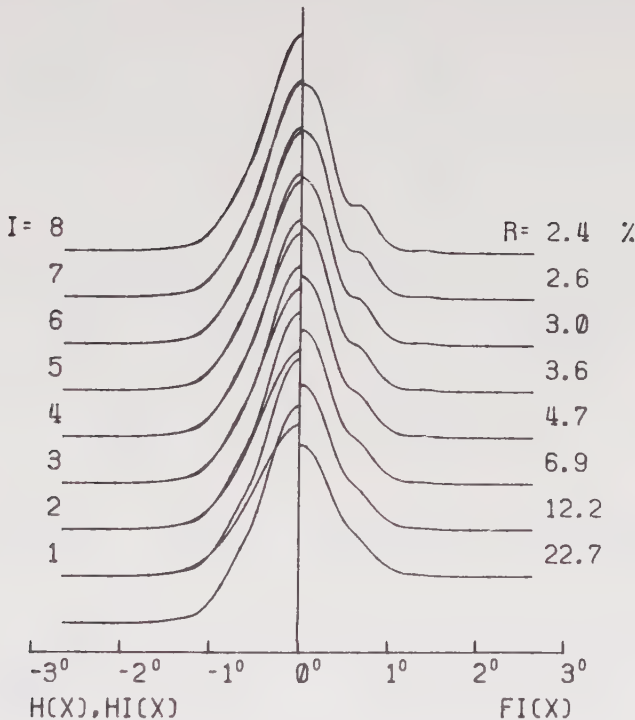


Abb. 53: Entfaltung eines Meßprofils $h(x)$:
 links Vergleich von $h(x)$ mit den rückgefalteten $h_i(x)$
 rechts die Näherungen $f_i(x)$ für die wahre Verteilung $f(x)$.
 Eine in der Meßkurve kaum merkliche Schulter wird durch die
 Entfaltung deutlich aufgelöst.

D.h. für alle Funktionen $h_i(x)$ und ihre Fourierkoeffizienten $H(t)$ wird die gemessene Verteilung $h(x)$ bzw. $H(t)$ eingesetzt. Jede der Funktionen $f(x)$ ergibt, jeweils an der Stelle x , einen Näherungswert für die wahre Verteilung $f(x)$. Faßt man diese Werte zusammen zu einer neuen Funktion

$$(B\ 12) \quad f^{(1)}(x) : f^{(1)}(x_i) = f_i(x_i)$$

und berechnet die zugehörigen Fourierkoeffizienten $F^{(1)}(t)$, dann erhält man durch Rückfalten gemäß (B 6)

$$(B\ 13) \quad h^{(1)}(x_i) = a \sum_{-N}^N F^{(1)}(t) G_i(t) e^{-2\pi x_i \frac{t}{a}}$$

$h^{(1)}(x_i)$ stimmt in erster Näherung mit der gemessenen Verteilung $h(x)$ überein. Korrigiert man punktweise mit den Verhältnissen $\frac{h(x_i)}{h^{(1)}(x_i)}$ und faßt zu einer neuen Funktion zusammen:

$$(B\ 14) \quad f^{(2)}(x) : f^{(2)}(x_i) = f^{(1)}(x_i) \cdot \frac{h(x_i)}{h^{(1)}(x_i)} ;$$

dann ist $f^{(2)}(x)$ eine bessere Näherung für die wahre Verteilung $f(x)$.

Die Iteration ergibt nach ca. 4 - 8 Schritten eine Näherung $f^{(n)}(x)$, deren Rückfaltung $h^{(n)}(x)$ mit der gemessenen Verteilung bis auf einen R-Faktor von typisch 1 - 3% übereinstimmt. Abb. 53 zeigt an einem Beispiel den Verlauf der Entfaltung.

Die Intensitätsprofile wurden im allgemeinen über einen Bereich von insgesamt 10^0 durch das Reflexmaximum und mit einer Schrittweite von 0.33^0 gemessen. Für die Entfaltung wurden die Meßwerte im Abstand von 0.055^0 interpoliert, d.h. auf ein Halbprofil entfallen etwa 100 Stützpunkte. Der Zeitbedarf für die Entfaltung eines Profils an einer PDP 11/40 ist dann etwa 1 min.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 J.E. Demuth, T.N. Rhodin, Surf. Sci. 42, 261 (1974)
- 2 J.E. Demuth, T.N. Rhodin, Surf. Sci. 45, 249 (1974)
- 3 C.B. Duke, N.O. Lipari, G.E. Laramore, J.B. Theeten, Sol. State Commun. 13, 579 (1973)
- 4 W. Ehrenberg, Phil. Mag. 18, 878 (1934)
- 5 J.J. Lander, J. Morrison, F. Unterwald, Rev. Sci. Instr. 33, 782 (1962)
- 6 L.N. Tharp, E.J. Scheibner, J. Appl. Phys. 38, 3320 (1967)
- 7 R.F. Leder, J.A. Simpson, Rev. Sci. Instr. 29, 571 (1958)
- 8 M. v.Ardenne, Tabellen zur angewandten Physik, Bd. 1, Berlin 1962
- 9 R.L. Park, H.E. Farnsworth, Rev. Sci. Instr. 35, 1592 (1964)
- 10 D. Wolf, Dissertation, Univ. München 1972
- 11 M. Alff, Diplomarbeit, Inst. f. Kristallographie, München 1969
- 12 N.J. Taylor, Rev. Sci. Instr. 40, 792 (1969)
- 13 G. Fanselau, Abh. Akad. d. Wissensch., Berlin 19 (1956), 21 (1958)
- 14 W. Espe, Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Bd. 1, Berlin 1959
- 15 W. Tegart, Electrolytic and Chemical Polishing of Metals, Pergamon Press 1959
- 16 E.W. Hu, R.M. Goodman, F. Jona, Phys. Rev. B 8, 5519 (1973)
- 17 G. Rovida, F. Pratesi, Surf. Sci. 51, 270 (1975)
- 18 H.A. Engelhardt, Dissertation, TU München, 1975
- 19 W. Heiland, E. Taglauer, Radiation Effects 19, 1 (1973)
- 20 G.K. Wehner, in: Methods in Surface Physics, A.W. Czanderna et al. ed. Elsevier, 1975

- 21 U. Prehl, Diplomarbeit, Inst. f. Kristallographie, München 1976
- 22 R.E. Weber, W.T. Peria, J. Appl. Phys. 38, 4355 (1967)
- 23 L.A. Harris, J. Appl. Phys. 39, 1419 (1968), Surf. Sci. 15, 77 (1969)
- 24 L.H. Jenkins, M.F. Chung, Surf. Sci. 22, 479 (1970), Surf. Sci. 24, 125 (1971)
- 25 J.A. Bearden, A.F. Burr, Rev. Mod. Phys. 39, 125 (1967)
- 26 P.W. Palmberg, G.R. Riach, R.E. Weber, N.C. MacDonald, Handbook of AES, Phys. Electronics Ind. publ.
- 27 B. Goldstein, Surf. Sci. 35, 227 (1973)
- 28 J.C. Tracy, in: Electron Emission Spectroscopy, W. Dekeyser ed. D. Reidel Publ. Comp., 1973
- 29 J.T. Grant, T.W. Haas, M.P. Hooker, Surf. Sci. 51, 318 (1975)
- 30 P. Staib, J. Kirschner, Appl. Phys. 3, 421 (1974), Surf. Sci. 53, 582 (1975)
- 31 W.R. Rueth, D. Lichtman, Surf. Sci. 12, 96 (1968)
- 32 J. Dobrozemski, P. Färber, Vakuumtechnik 20, 231 (1971)
- 33 H. Henning, Vakuumtechnik 24, 37 (1975)
- 34 R.L. Park, J.E. Houston, D.G. Schreiner, Rev. Sci. Instr. 42, 60 (1971)
- 35 A. Chutjian, Phys. Lett. 24A, 615 (1967)
- 36 J.B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction, Academic Press, London 1974
- 37 J.J. Burton, G. Jura, J. Phys. Chem. 71, 1937 (1967)
- 38 D.P. Jackson, Can. J. Phys. 49, 2093 (1971)
- 39 D.J. Cheng, R.F. Wallis, J. Dobrzynski, Surf. Sci. 43, 400 (1974)
- 40 V. Heine, Jap. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Part 2, 679 (1974)
- 41 D. Aberdam, R. Baudoin, C. Gaubert, Le Vide 176, 76 (1975), Surf. Sci. 47, 181 (1975), Surf. Sci. 52, 125 (1975)

- 42 W.N. Unertl, M.B. Webb, J. Vac. Sci. Technol. 10, 193 (1974)
- 43 M.P. Marcus, J.E. Demuth, D.W. Jepsen, Surf. Sci. 53, 501 (1975)
- 44 T.N. Ngoc, M.G. Lagally, M.B. Webb, Surf. Sci. 53, 117 (1973)
- 45 J.M. Burkstrand, G.G. Kleiman, F.J. Arlinghaus, Surf. Sci. 46, 43 (1974), Surf. Sci. 50, 493 (1975)
- 46 M.A. Van Hove, S.Y. Tong, Surf. Sci. 54, 91 (1976)
- 47 M.G. Lagally, G.-C. Wang, J.C. Buchholz, Surf. Sci. 49, 505 (1975), J. Vac. Sci. Technol. 12, 213 (1975)
- 48 M.A. Van Hove, Surf. Sci. 49, 181 (1975)
- 49 C.B. Duke, in: Electron Emission Spectroscopy, W. Dekeyser et al. ed., D. Reidel Publ. So., Dordrecht 1973
- 50 U. Landman, D. Adams, Surf. Sci. 51, 149 (1975), J. Vac. Sci. Technol. 11, 195 (1974)
- 51 T.A. Clarke, R. Mason, M. Tescari, Surf. Sci. 30, 553 (1972), Proc. Roy. Soc. A 331, 321 (1972)
- 52 D.P. Woodruff, K.A.R. Mitchell, L. McDonnell, Surf. Sci. 42, 355 (1974)
- 53 C.W. Tucker, C.B. Duke, Surf. Sci. 29, 237 (1972)
- 54 C.B. Duke, G.E. Laramore, Phys. Rev. B 5, 267 (1972)
- 55 K.A.R. Mitchell, D.P. Woodruff, G.W. Vernon, Surf. Sci. 46, 418 (1974)
- 56 M.B. Webb, M.G. Lagally, in: Solid State Physics, Vol. 28, 301 (1973)
- 57 L. McDonnell, D.P. Woodruff, K.A.R. Mitchell, Surf. Sci. 45, 1 (1974)
- 58 C.B. Duke, D.L. Smith, Phys. Rev. B 5, 4730 (1972)
- 59 J.C. Buchholz, M.G. Lagally, M.B. Webb, Surf. Sci. 41, 248 (1974)
- 60 J.B. Pendry, J. Phys. C 5, 2567 (1972)

- 61 P.G. Hall, D.A. King, Surf. Sci. 36, 810 (1973)
- 62 W. Moritz, unveröff. Ergebnisse
- 63 J.M. Morabito, Jr., R. Steiger, R. Muller, G.A. Somorjai, in: The Structure and Chemistry of Solid Surfaces, G.A. Somorjai ed., Wiley & Sons, New York 1969
- 64 A.W. Czanderna, O. Frank, W.A. Schmidt, Surf. Sci. 38, 129 (1973)
- 65 W. Heiland, F. Iberl, E. Taglauer, D. Menzel, Surf. Sci. 53, 383 (1975)
- 66 A.M. Bradshaw, H.A. Engelhardt, D. Menzel, Ber. Bunsenges. Bd. 76, 500 (1972)
- 67 G. Rovida, F. Pratesi, J. Vac. Sci. Technol. 9, 796 (1972), Surf. Sci. 43, 230 (1974)
- 68 G. Rovida, F. Pratesi, Surf. Sci. 52, 542 (1975)
- 69 D.W. Jepsen, P.M. Marcus, F. Jona, Phys. Rev. B 5, 3933 (1972)
- 70 D.W. Jepsen, P.M. Marcus, F. Jona, Phys. Rev. B 8, 5523 (1973)
- 71 W. Berndt, Jap. J. Appl. Phys. Suppl. 2, Part 2, 653 (1974)
- 72 F. Forstmann, W. Berndt, P. Büttner, Phys. Rev. Lett. 30, 17 (1973)
- 73 W. Moritz, Dissertation, Universität München, 1976
- 74 H.A. Engelhardt, A.M. Bradshaw, D. Menzel, Surf. Sci. 40, 410 (1973)
- 75 H. Raether, in: Springer Tracts in Modern Physics, Vol. 38
- 76 R.E. Weber, M.B. Webb, Phys. Rev. 177, 1103 (1969)
- 77 J.J. Quinn, Phys. Rev. 126, 1453 (1962)
- 78 G.E. Laramore, C.B. Duke, N.O. Lipari, Phys. Rev. B 10, 2246 (1974)
- 79 J.C. Inkson, Surf. Sci. 28, 69 (1971)
- 80 A. Messiah, Quantum Mechanics, Vol. I

- 81 R.W. James, The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, Bell & Sons Ltd., 1962
- 82 D.P. Jackson, Surf. Sci. 43, 431 (1974)
- 83 R.J. Reid, Surf. Sci. 29, 623 (1972)
- 84 J.T. McKinney, E.R. Jones, M.B. Webb, Phys. Rev. 160, 523 (1967)
- 85 A. Zimmer, unveröffentlichte Ergebnisse
- 86 P.M. Marcus, P.W. Jepsen, F. Jona, Surf. Sci. 41, 223 (1974)
- 87 P.W. Palmberg, T.N. Rhodin, J. Appl. Phys. 39, 2425 (1968)
- 88 S.Y. Tong, J.B. Pendry, L.L. Kesmodel, Surf. Sci. 54, 21 (1976)
- 89 H.F. Roloff, H. Neddermeyer, priv. Mitteilung
- 90 N.E. Christensen, B. Feuerbacher, Phys. Rev. B 10, 2349 (1974)
- 91 C. Shin-Piaw, W. Loong-Seng, L. Yoke-Seng, Nature 209, 1300 (1966)
- 92 A.R. Stokes, Proc. Phys. Soc. 61, 382 (1948)

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Jagodzinski für die Anregung dieser Arbeit und für sein kritisches Interesse und die Unterstützung während ihrer Durchführung.

Herrn Dr. D. Wolf verdanke ich viele hilfreiche Hinweise, vor allem in wichtigen konstruktiven und experimentellen Fragen.

Herr Dipl.-Phys. W. Moritz hat mir die Ergebnisse seiner Intensitätsrechnungen zur Verfügung gestellt. Ich danke ihm für viele Diskussionen und auch für seine Mitarbeit beim Aufbau der Apparatur.

Die Herren der Institutswerkstatt haben alle feinmechanischen Arbeiten für das Experiment mit großer Sorgfalt durchgeführt, Herr G. Hensel hat wesentliche Teile der Meßelektronik gebaut. Frä. A. Schmid hat mir freundlicherweise einen Teil der Zeichenarbeit abgenommen und Herr Z. Gappa die Reproduktionen der Zeichnungen angefertigt.

Bei ihnen allen bedanke ich mich herzlich.

LEBENS LAUF

Michael Alff, geb. 3.5.43 in Ingolstadt/Donau,

Sept. 49 - Juli 53	Volksschule in Ingolstadt und München
ab Sept. 53	Besuch des Realgymnasiums, später des humanistischen Gymnasiums.
Juli 62	Abitur am Wilhelmsgymnasium in München.
ab November 62	Studium der Geophysik, später der Physik an der Universität München
Juli 65	Diplomvorprüfung im Fach Physik
November 66 - Juli 67	Studium an der Scuola Normale Superiore in Pisa / Italien
November 1969	Diplomprüfung im Fach Physik. Thema der Diplomarbeit 'Bau einer Elektronenkanone für Beugungsexperimente mit langsamen Elek- tronen', durchgeführt am Institut für Kristallographie der Universität München
seit November 1970	als Verwalter der Stelle eines wissenschaft- lichen Assistenten beschäftigt am Institut für Kristallographie. Promotionsarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H. Jagodzinski.

Dissertationsdruck
GmbH & Co. KG.

Schadel & Wehle

8 München 40 Amalienstr. 81 Telefon 089/288 784/2. Etage